UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

INFLUÊNCIA DE TERRAS RARAS NAS PROPRIEDADES E
ATIVIDADE CATALÍTICA DA ZEÓLITA Y

ANTONIO SOUZA DE ARAUJO

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADORA:

Profa. Dra. Lea Barbieri Zinner

SÃO PAULO

1992

**"INFLUÊNCIA DE TERRAS RARAS NAS PROPRIEDADES E
ATIVIDADE CATALÍTICA DA ZEÓLITA Y"**

ANTONIO SOUZA DE ARAUJO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em
Ciências - Química Inorgânica.

Aprovado por:

Profa. Dra. Léa Barbieri Zinner
IQ-USP
(Orientadora e Presidenta)

Prof. Dr. Remo Ciola
IQ-USP

Prof. Dr. Martin Schmal
COPPE-Eng. Química-UFRJ

Prof. Dr. Dilson Cardoso
Depto Eng. Química-UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Palabellla Souza Aguiar
CENPES-Petrobrás-RJ

SÃO PAULO, SP

09 DE NOVEMBRO DE 1992

Antonio Souza de Araújo – Tese de Doutorado - 1992
Influência de terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y

ERRATA

Erro na paginação - existem 2 (duas) páginas de número 170 e falta a página 182.

DEDICATÓRIA

- especialmente à minha esposa *Marize*, por ter dedicado parte de sua vida acompanhando de perto a realização deste trabalho, com amor, carinho e compreensão.

- aos meus pais *Sr. Luiz* e *Sra. Lourdes*, e aos meus irmãos, pelo exemplo de vida, educação e incentivo.

À Profa. Dra. LEA BARBIERI
ZINNER, pela orientação, empenho,
e apoio constantes, demonstrados
ao longo deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa os sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho:

Aos Professores Drs. Geraldo Vicentini, Klaus Zinner, Jivaldo do R. Matos e Ivo Giolito, pelas valiosas sugestões e discussões nas partes de espectroscopia de fluorescência, análises por GC/MS e TG/DSC.

À Dra. Marie Ishige, e aos demais técnicos da Central Analítica do IQ/USP, pelas análises por GC/MS, microanálises e espectros de FT-IR.

Às professoras Dras. Wanda de Oliveira e Ana Maria, pelas discussões diversas, e à Dra. Elisabeth de Oliveira, pelas análises químicas por ICP/AES.

Ao Prof. Dr. Eduardo Castellano, do Instituto de Física e Química de São Carlos, pelos difratogramas de raios-X.

Aos professores Drs. Shantappa S. Jewur (DQ/UFRN), Remolo Ciola (IQ/USP), Yiu Lau Lam (CENPES/FCC), Roger Frety (IRC/CNRS), Paulo R. Nagipe (CEPED), e à Dra. Heloysa M. Carvalho (IQ/UFBA), por terem contribuído para minha formação na área de Catálise Heterogênea.

Ao Professor e colega Dr. Valter José Fernandes Júnior, pela amizade, profissionalismo e apoio demonstrados no decorrer deste trabalho.

Aos alunos de pós-graduação do Bloco 8-T, especialmente ao Francisco, Afranio, Marcos, Elias, Danilo, e Graça, pelo convívio e troca de informações científicas.

À DETEN QUÍMICA S/A - Drs. Irundi Edelweiss (Diretor Superintendente), Fernando Axt Valente (Gerente de Desenvolvimento) e aos Engenheiros José Luis G. de Almeida e Gian Carlo, pelo incentivo à pesquisa aplicada.

Aos Professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Bolsa concedida.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Introdução	2
1.2 - Objetivos	4
1.2.1 - Objetivo Geral	4
1.2.2 - Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1 - Aspectos Históricos	7
2.2 - Definição de Zeólita	10
2.3 - Natureza e Estrutura da Zeólita Y	11
2.4 - Sítios Ativos na Zeólita Y	14
2.5 - Seletividade de Zeólitas	17
2.6 - Acidez Protônica da Zeólita Y	18
2.7 - Luminescência do Íon Európio na Zeólita Y	24
2.8 - Atividade Carboniogênica da Zeólita Y	29

2.9 - Propriedades Catalíticas da Zeólita Y	30
2.9.1 - Atividade Catalítica	30
2.9.2 - Reação Química Modelo	31
 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	 34
3.1 - Preparação dos Cloretos de Terras Raras	35
3.2 - Troca Iônica	36
3.3 - Calcinação e Ativação das Amostras	36
3.4 - Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES)	38
3.4.1 - Considerações Gerais sobre a Técnica de ICP-AES	38
3.4.2 - Pré-tratamento da Amostra	39
3.4.3 - Procedimento Analítico Instrumental	40
3.5 - Análise Estrutural por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR)	41
3.6 - Difração de Raios-X	43
3.7 - Espectroscopia Eletrônica de Emissão do Európio	44
3.8 - Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)	45
3.8.1 - Adsorção de n-butilamina na Zeólita	45
3.8.2 - Determinação da Acidez Total via TG	46
3.8.3 - Estimativa da Força Ácida Relativa via DSC	46

3.9 - Natureza dos Centros Ácidos via Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	47
3.10 - Testes Catalíticos das Zeólitas RE,Ca/NaY (RE = La ³⁺ , Ce ³⁺ , Nd ³⁺ e Gd ³⁺)	49
3.10.1 - Montagem de um Reator de Batelada em Escala de Bancada	49
3.10.2 - Ativação dos Catalisadores	49
3.10.3 - Condições Experimentais dos Testes Catalíticos	52
3.10.4 - Análise dos Produtos de Reação por GC-MS	54
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 55
4.1 - Composição Química das Amostras	56
4.2 - Influência dos íons RE ³⁺ na Troca Iônica	59
4.3 - Características Estruturais das Zeólitas RE,Ca/NaY	66
4.4 - Propriedades Cristalográficas das Zeólitas RE,Ca/NaY	76
4.5 - Microsimetria do íon Európio na Zeólita Eu,Ca/NaY	86
4.6 - Acidez Total e Força Ácida Relativa	91
4.7 - Natureza dos Centros ácidos de Brønsted e Lewis	115
4.8 - Reatividade Catalítica das Zeólitas RE,Ca/NaY	120

4.8.1 - Condições de Análise dos Produtos por GC-MS	120
4.8.2 - Atividade Catalítica da Zeólita La,Ca/NaY	128
4.8.3 - Atividade Catalítica da Zeólita Ce,Ca/NaY	139
4.8.4 - Atividade Catalítica da Zeólita Nd,Ca/NaY	145
4.8.5 - Atividade Catalítica da Zeólita Gd,Ca/NaY	151
4.8.6 - Comparação entre as Atividades Catalíticas das zeólitas RE,Ca/NaY	157

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS

FUTUROS	165
5.1 - Conclusões	166
5.2 - Perspectivas para Trabalhos Futuros	170

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
----------------------------	-----

CURRICULUM VITAE	183
------------------	-----

R E S U M O

Zeólitas tipo Y contendo terras raras, RE,Ca/NaY (RE = La, Ce, Nd, Eu, Gd), foram preparadas a partir da forma NaY (razão Si/Al = 2,4) por trocas iônicas sucessivas com soluções de cloreto de cálcio e cloreto de terras raras, através de refluxo; e subsequente filtração a vácuo, secagem e tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio. Após o tratamento térmico, os íons aquosos trivalentes de terras raras sofrem hidrólise, formando hidroxilas catiônicas do tipo $[RE.OH]^{2+}$ e prótons H^+ , tornando-se localizados nas cavidades e canais da zeólita. O próton reage com o oxigênio da rede cristalina, originando centros ácidos muito fortes. O tipo específico de terra rara trocado ionicamente influencia a acidez total, força e distribuição dos sítios ativos na zeólita.

As composições químicas das celas unitárias das amostras foram determinadas por espectrometria de emissão atômica por plasma de argônio induzido (ICP-AES). A cristalinidade, após troca iônica e tratamento térmico, foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e difração de raios-X. A microscopia de íon európio na zeólita Eu,Ca/NaY foi investigada por espectroscopia eletrônica de emissão na região do visível, sob excitação de radiação ultravioleta (396 nm). As propriedades ácidas das amostras RE,Ca/NaY foram estudadas por termogravimetria

(TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), usando n-butilamina como molécula sonda. Por TG, foi investigada a acidez total das amostras; enquanto que por DSC, utilizando o modelo cinético de Borchardt & Daniels, foi investigada a força ácida relativa das amostras. A presença dos centros ácidos de Brönsted e Lewis foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho ($1700-1300\text{ cm}^{-1}$), usando piridina como molécula sonda.

A atividade catalítica e seletividade das amostras foram avaliadas na reação química modelo de alquilação de benzeno com a olefina linear 1-dodeceno para formação de alquilbenzeno linear. A reação foi estudada na fase líquida, em um microrreator de batelada, à temperatura de 80°C . Os produtos monoalquilados e os isômeros lineares de 1-dodeceno foram determinados por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa (GC-MS).

A B S T R A C T

The Y zeolites containing calcium and rare earth polivalent cations, RE,Ca/NaY (RE = La, Ce, Nd, Eu, Gd), were prepared by ion exchange, refluxing the NaY zeolite (Si/Al = 2,4) with calcium chloride and rare earth chloride solutions, followed by thermal treatment under nitrogen flow. The trivalent hydrated rare earth ions undergo hydrolysis, forming $[\text{RE.OH}]^{2+}$ cation hydroxyls and protons H^+ , which react with oxygen in the lattice, generating strong acid sites. The rare earth elements influence the total acidity, strength and distribution of the active sites in the zeolite.

The unit cell chemical compositions of the samples were determined by Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission spectroscopy (ICP/AES). The crystallinity was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction. The europium microsimetry in the Eu,Ca/NaY zeolite was investigated by emission electronic spectroscopy in the visible region, under ultra-violet excitation (396 nm). The acid properties of the RE,Ca/NaY samples were studied by Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), using n-butylamine as molecular probe. From TG curves, the total acidity was calculated, whereas the relative acid strength was

determined by DSC curves, using the Borchardt-Daniels kinetic model. The nature of Brönsted and Lewis acid sites was investigated by FT-IR, in the 1700 - 1300 cm^{-1} region, using pyridine as molecular probe.

The catalytic activity and selectivity of the samples were evaluated on the alkylation of benzene with 1-dodecene model reaction, to form linear alkylbenzenes, in liquid phase, at 80°C using a bath reactor. The reactant conversion, extent of isomerization and product distribution were monitored by Gas Chromatography and Mass Spectrometry techniques (GC-MS).

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1)	Etapas básicas para construção da zeólita Y. Tetraédro T-O ₄ (T=Si,Al) e Unidade Sodalita.	12
2.2)	(a) Estrutura cristalina da zeólita Y; (b) Corte passando pelas diferentes cavidades e canais, com respectivos diâmetros externos e internos.	13
2.3)	Sítios catiônicos na zeólita Y.	16
2.4)	Sítio ativo na zeólita Y trocado ionicamente com La ³⁺ .	23
2.5)	Diagrama esquemático qualitativo das energias devidas às perturbações sofridas pelo íon Eu ³⁺ em um ambiente químico.	25
3.1)	(a) Sistema de quimissorção seletiva usado para pré-tratamento e quimissorção de piridina; (b) Detalhes da célula especial de infravermelho usada para a determinação dos centros ácidos de Brönsted e Lewis.	48
3.2)	Esquema do reator de batelada utilizado para testes catalíticos.	51
4.1)	Grau de troca iônica em função da eletronegatividade de terras raras para as zeólitas na forma RE,Ca/NaY.	62

- 4.2) Grau de troca iônica em função do raio iônico de terras raras para as zeólitas na forma RE,Ca/NaY. 63
- 4.3) Grau de troca iônica em função da entalpia padrão de hidratação de terras raras para as zeólitas RE,Ca/NaY. 64
- 4.4) Espectros de absorção na região do infravermelho ($4000-1300\text{ cm}^{-1}$) representativo das zeólitas: (a) NaY; (b) Ca/NaY e (c) RE,Ca/NaY (RE=La³⁺). 67
- 4.5) Espectros de absorção na região do infravermelho ($1300-300\text{ cm}^{-1}$) representativo das zeólitas: (a) NaY; (b) Ca/NaY e (c) RE,Ca/NaY (RE=La³⁺). 68
- 4.6) Número de onda da banda de absorção em 579 a 572 cm^{-1} (ligações externas no anel duplo hexagonal) em função do potencial eletrostático do cátion de terra rara na zeólita RE,Ca/NaY. 74
- 4.7) Número de onda da banda de absorção em 461 a 456 cm^{-1} (deformação angular do tetraedro interno T-O) em função do potencial eletrostático do cátion de terra rara na zeólita RE,Ca/NaY. 75
- 4.8) Difrátogramas de raios-X de zeólitas nas formas: (a) NaY; (b) Ca/NaY e (c) RE,Ca/NaY, RE=La³⁺. 78
- 4.9) Intensidade relativa de raios de difração em função do grau de troca iônica para zeólitas RE,Ca/NaY. 84

- 4.10) Intensidade relativa de raios de difração em função da razão ($\text{AlO}_2/\text{RE}^{3+}$) para zeólitas RE,Ca/NaY. 85
- 4.11) Espectro de emissão do íon Eu^{3+} na zeólita Eu,Ca/NaY, na região de 540 a 730 nm, sob excitação no ultravioleta (396 nm), à temperatura do nitrogênio líquido (77K). 88
- 4.12) Curvas TG/DTG representativo da zeólita RE,Ca/NaY ($\text{RE}=\text{La}^{3+}$) adsorvida com n-butilamina, mostrando as perdas de peso nas respectivas faixas de temperatura correspondentes aos diferentes sítios ácidos. 92
- 4.13) Acidez total (centros ácidos fracos, médios e fortes) em função do tipo específico de terra rara. 96
- 4.14) Acidez total em faixas de temperaturas específicas das zeólitas RE,Ca/NaY, em função da razão carga/raio. 97
- 4.15) Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY ($\text{RE}=\text{Ce}^{3+}$) adsorvida com n-butilamina, destacando a primeira exoterma (sítios ácidos fracos). 99
- 4.16) Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção, relativo à primeira exoterma (sítios ácidos fracos). 100

- 4.17) Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos fracos (primeira exoterma). 101
- 4.18) Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY ($RE=Ce^{3+}$) adsorvida com n-butilamina, destacando a segunda exoterma (sítios ácidos médios). 102
- 4.19) Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção, relativo à segunda exoterma (sítios ácidos médios). 103
- 4.20) Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos médios (segunda exoterma). 104
- 4.21) Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY ($RE=Ce^{3+}$) adsorvida com n-butilamina, destacando a terceira exoterma (sítios ácidos fortes). 105
- 4.22) Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção, relativo à terceira exoterma (sítios ácidos fortes). 106
- 4.23) Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos fortes (terceira exoterma). 107
- 4.24) Força ácida relativa (J/CA) em função da razão carga/raio de íons RE^{3+} em zeólitas RE,Ca/NaY. 113
- 4.25) Força ácida relativa (J/CA) em função da eletro-negatividade de íons RE^{3+} em zeólitas RE,Ca/NaY. 114

4.26) Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da piridina adsorvida seletivamente nos centros ácidos de Brönsted e de Lewis na zeólita RE,Ca/NaY.	116
4.27) Espectro de massa da olefina linear 1-dodeceno.	121
4.28) Espectro de massa do LAB 6-fenil-dodecano.	123
4.29) Espectro de massa do LAB 5-fenil-dodecano.	124
4.30) Espectro de massa do LAB 4-fenil-dodecano.	125
4.31) Espectro de massa do LAB 3-fenil-dodecano.	126
4.32) Espectro de massa do LAB 2-fenil-dodecano.	127
4.33) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T=80°C; t=15 min. de reação).	130
4.34) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T=80°C; t=30 min. de reação).	131
4.35) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T=80°C; t=60 min. de reação).	132
4.36) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T=80°C; t=90 min. de reação).	133
4.37) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T=80°C; t=120 min. de reação).	134

- 4.38) Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação sobre a zeólita La,Ca/NaY. 134
- 4.39) Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita La,Ca/NaY. 137
- 4.40) Atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY para formação de monoalquilados. 138
- 4.41) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Ce,Ca/NaY. (T=80°C; t=120 min. de reação). 140
- 4.42) Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação sobre a zeólita Ce,Ca/NaY. 142
- 4.43) Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Ce,Ca/NaY 143
- 4.44) Atividade catalítica da zeólita Ce,Ca/NaY para formação de monoalquilados. 144
- 4.45) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Nd,Ca/NaY. (T=80°C; t=120 min. de reação). 146
- 4.46) Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação sobre a zeólita Nd,Ca/NaY. 147
- 4.47) Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Nd,Ca/NaY. 149

4.48) Atividade catalítica da zeólita Nd,Ca/NaY para formação de monoalquilados.	150
4.49) Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Gd,Ca/NaY. (T=80°C; t=120 min. de reação).	152
4.50) Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação sobre a zeólita Gd,Ca/NaY.	154
4.51) Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Gd,Ca/NaY.	155
4.52) Atividade catalítica da zeólita Gd,Ca/NaY para formação de monoalquilados.	156
4.53) Conversão em função do tempo, da alquilação de benzeno com dodeceno sobre zeólitas RE,Ca/NaY.	159
4.54) Seletividade em função do tempo da alquilação de benzeno com dodeceno sobre zeólitas RE,Ca/NaY.	160
4.55) Atividade catalítica das zeólitas RE,Ca/NaY na alquilação de benzeno com dodeceno.	161

ÍNDICE DE TABELAS

II.1) Bandas de fluorescência com as atribuições, comprimentos de onda, e mecanismos observados para o íon Eu^{3+} .	28
IV.1) Valores obtidos a partir das análises químicas das amostras.	57
IV.2) Composições químicas das celas unitárias, grau de troca com RE, razões Al/RE e Ca/Na e % RE_2O_3	58
IV.3) Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho ($1300\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) para as zeólitas NaY, Ca/NaY e RE,Ca/NaY.	72
IV.4) Dados relativos à difração de raios-X da zeólita NaY: (a) literatura [65]; (b) NaY usada neste trabalho.	77
IV.5) Dados relativos à difração de raios-X das zeólitas: (a) Ca/NaY; (b) La,Ca/NaY.	79
IV.6) Dados relativos à difração de raios-X das zeólitas: (a) Ce,Ca/NaY; (b) Nd,Ca/NaY.	80
IV.7) Dados relativos à difração de raios-X das zeólitas: (a) Eu,Ca/NaY; (b) Gd,Ca/NaY.	81
IV.8) Dados relativos às transições D $\rightarrow$ F do espectro de emissão do európio, na zeólita Eu,Ca/NaY.	89

IV.9) Dados de análises termogravimétricas de zeólitas RE,Ca/NaY adsorvidas com n-butilamina.	95
IV.10) Parâmetros cinéticos relativos à dessorção de n-butilamina dos sítios ácidos fracos, médios e fortes, na zeólita RE,Ca/NaY (RE=Ce ³⁺).	109
IV.11) Força ácida relativa total das zeólitas RE,Ca/NaY.	111
IV.12) Atribuições das bandas vibracionais fortes para o espectro na região do infravermelho da piridina nos centros ácidos de Brönsted e Lewis na zeólita RE,Ca/NaY (RE=La ³⁺).	117
IV.13) Dados relativos à atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T=80°C).	135
IV.14) Dados relativos à atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T=80°C).	141
IV.15) Dados relativos à atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T=80°C).	147
IV.16) Dados relativos à atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T=80°C).	153

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - INTRODUÇÃO

Os elementos lantanídicos foram originalmente denominados de "terras raras" por se apresentarem na natureza misturados em forma de óxidos (terra). A abreviação "RE" (do inglês Rare Earth) é usada para representar genericamente os elementos das terras raras. De fato, eles não são particularmente raros na crosta terrestre. O elemento Tm, que é um dos mais escassos na série, é tão comum quanto o Bi, e mais abundante que I, As, Cd, Hg ou Se, e nenhum destes são considerados raros. Os elementos La, Ce e Nd são mais abundantes que o Pb. Segundo recomendações da IUPAC, o termo terras raras pode ser usado para designar os elementos lantanídicos, escândio e ítrio.

Uma importante característica dos elementos lantanídicos é a ocorrência da *contração lantanídica*, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídicos. Devido às propriedades de absorção e emissão da radiação, assim como às propriedades magnéticas e metálicas associadas com os elétrons em níveis de energia 4f, os elementos

lantanídicos estão sendo aplicados em diversas áreas de interesse comercial. Neste trabalho, os íons dos elementos La, Ce, Nd, Eu e Gd, foram utilizados como geradores de fases ativas na zeólita Y.

As zeólitas são consideradas como os catalisadores mais importantes na indústria petroquímica. Além de serem sólidos porosos, apresentam sistemas de canais e cavidades específicos, são cristalinos e apresentam área superficial elevada.

As estabilidades química e térmica em zeólitas são conseguidas pelas diferentes condições de troca iônica e pré-tratamento (calcinação e ativação). Estas condições podem ser controladas visando a obtenção de catalisadores ativos e seletivos para reações que necessitem de acidez para se processarem (por exemplo: isomerização, alquilação e craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos). Nos últimos anos, o interesse por estes materiais tem crescido exponencialmente, em decorrência de suas propriedades características.

Zeólitas Y contendo terras raras, RE-Y, são conhecidas como componentes de catalisadores de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. Nesta reação, onde são usadas misturas de terras raras, não se sabe qual elemento é realmente ativo. Assim, torna-se necessário compreender melhor como os íons de terras raras influenciam na geração dos sítios catalíticos na zeólita Y.

Além da utilização de terras raras em catalisadores de FCC, existem pesquisas recentes visando a utilização destes elementos em catalisadores para controle de emissão de automotivos, em reações de polimerização, e em sínteses orgânicas seletivas.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a verificação da influência de alguns elementos de terras raras na mudança das propriedades e atividade catalítica da zeólita Y.

1.2.1 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os seguintes: preparação de zeólita Y contendo terras raras, RE,Ca/NaY (RE = La, Ce, Nd, Eu e Gd); caracterização dos sítios ativos gerados por estes elementos nas cavidades da zeólita, tais como: densidade, distribuição e natureza dos centros ácidos; caracterização da microsimetria do íon Eu^{3+} , por espectroscopia eletrônica de emissão; e avaliação das propriedades catalíticas (atividade e seletividade) das amostras, na reação química modelo de alquilação de benzeno com 1-dodeceno.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONSIDERAÇÕES GERAIS

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONSIDERAÇÕES GERAIS

O interesse crescente na utilização de zeólitas em processos industriais de adsorção e catálise, despertou muitos pesquisadores a realizarem novas investigações sobre as propriedades destes materiais, através de novas técnicas e reações químicas modelo. Consequentemente, a química de sólidos cristalinos microporosos tem se tornado um tópico importante em química inorgânica.

Em catálise, a característica mais importante das zeólitas é a acidez, e a sua interação com o ambiente químico intracristalino. Vários pesquisadores têm estudado extensivamente as propriedades características das zeólitas, na presença ou na ausência de sondas moleculares e reagentes específicos, a fim de relacionar as propriedades ácidas com as composições químicas e estruturais das zeólitas. Baseados nos vários estudos, existem correlações bem definidas para prever algumas mudanças químicas, como variações na razão Si/Al com acidez para um determinado tipo de zeólita, relações na densidade de alumínio com as propriedades catalíticas, interações com moléculas adsorvidas, difusão, etc. Apesar de muitos problemas já terem sido solucionados, entretanto, ainda permanecem alguns problemas básicos sobre as causas específicas para geração de acidez forte, em zeólitas modificadas por cátions polivalentes.

Neste trabalho, são investigadas algumas implicações

referentes à acidez e atividade catalítica da zeólita Y modificada por cátions di e trivalente. A zeólita estudada é do tipo Y modificada por cálcio e elementos de terras raras. As discussões e conclusões são tentativas para a interpretação de alguns fenômenos químicos observados.

2.1 - ASPECTOS HISTÓRICOS

A química dos lantanídeos teve início com a descoberta do mineral cerita, em 1751, pelo mineralogista sueco A. F. CRONSTED, seguida da separação dos óxidos de terras raras supostamente puros: ítria, em 1794, por G. GADOLIN, e a céria, em 1803, por M. H. KLAPROTH, J. J. BERZELIUS e W. HISINGER. A separação dos elementos de terras raras, por métodos de separação fracionada, ao redor de 1907, permitiu separar da ítria, os compostos puros de ítrio, gadolínio, térbio, disprósio, holmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. Da céria original, foram separados o lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio e gadolínio [T. MOELLER, *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1975].

Em consequência da necessidade de separar os elementos lantanídicos de outras substâncias, foram desenvolvidos métodos altamente seletivos, rápidos e automatizados. Atualmente, é possível dispor de todos os elementos P.A. de lantanídeos em quantidades comerciais.

As terras raras são extraídas principalmente dos seguintes minérios: monazita, xenotima e bastnasita. Os maiores depósitos destes minerais encontram-se na Escandinávia, Brasil, Austrália, Índia, antiga União Soviética e nos Estados Unidos.

O termo "zeolita" foi inicialmente utilizado em 1756 pelo mineralogista A. F. CRONSTEDT [1], com a descoberta de um mineral que ele denominou de estilbita. Devido ao mineral exibir intumescência, quando submetido a uma chama, ele denominou o mineral de zeolita, cuja palavra vem do grego *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra). Atualmente, são conhecidas cerca de trinta e cinco espécies diferentes de zeólitas naturais.

Em 1925, os químicos WIEGEL & STEINHOLF [2] observaram que as zeólitas desidratadas tinham a capacidade de adsorverem seletivamente moléculas orgânicas. Em 1932, MCBAIN introduziu o conceito de seletividade do tamanho molecular - "peneira molecular"* [3].

Em 1944, os cientistas da Linde Union Carbide iniciaram experimentos para síntese de zeólitas cristalinas sob condições hidrotérmicas. Em 1954, obtiveram uma nova zeólita com propriedades de adsorção seletiva melhores que as das zeólitas naturais, e foi denominada Linde do tipo A [4]. Foram então sintetizadas zeólitas dos tipos 10X e 13X (NaX e CaX, respectivamente). Em 1955, estes materiais foram extensamente utilizados como catalisadores em reações de transformação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos [5,6].

* Do Inglês: "Molecular Sieve"

Por volta de 1959, os cientistas da Union Carbide iniciaram pesquisas sobre a utilização de cátions de terras raras na matriz da zeólita X, objetivando o desenvolvimento de catalisadores comerciais para o craqueamento do petróleo. FRANK & ROSINSKI [7] encontraram condições operacionais controladas para a preparação de um novo catalisador contendo mistura de terras raras, o qual se mostrou muito ativo nos processos de craqueamento catalítico. Foi também observado que zeólitas anidras contendo terras raras eram completamente inativas, e que os sítios protônicos poderiam ser gerados em uma zeólita por hidrólise do íon de terra rara. A atividade e estabilidade do novo catalisador foi superior à da sílica-alumina amorfa.

Em 1964, a zeólita Y [8], patenteada e produzida pela Linde Union Carbide, substituiu a zeólita tipo X. A zeólita Y é mais rica em Si, sendo assim, termicamente e hidroteticamente mais estável. Atualmente, zeólitas RE-Y^{*} são utilizadas em muitos países como componente de catalisadores de FCC^{**}.

Em 1989, no Brasil, através de um acordo firmado entre o CENPES - PETROBRAS e a Akzo Chemicals, foi iniciada a produção de catalisadores de FCC, consistindo basicamente de zeólitas faujasíticas sintéticas (especificamente tipo Y), contendo argilas, alumina e frações de terras raras.

* RE - *Rare Earth*

** FCC - *Fluid Catalytic Cracking*

2.2 - DEFINIÇÃO DE ZEÓLITA

Zeólita é um aluminossilicato cristalino com estrutura tridimensional incluindo cavidades ocupadas por cátions e moléculas de água, ambas tendo grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível [9]. Estruturalmente, as zeólitas são baseadas em tetraédros Al-O₄ e Si-O₄, ligadas uns aos outros pelos átomos de oxigênio [10]. A fórmula da cela unitária cristalográfica de uma zeólita [11] é melhor representada por:

onde M é o cátion de valência n (geralmente metal alcalino ou alcalino-terroso), w é o número de moléculas de água na estrutura. A razão y/x depende do tipo de estrutura e a soma (x+y) é o número total de tetraedros na cela unitária. A remoção de moléculas de água e a substituição de cátions, intercambiáveis, não alteram a estrutura básica das zeólitas [9]. Quando a água zeolítica é eliminada por tratamento térmico, o sistema de canais fica disponível para a passagem de outras moléculas.

As propriedades e usos de zeólitas estão sendo exploradas em muitas áreas científicas: físico-química, química orgânica, química inorgânica, química de colóides, bioquímica, mineralogia, geologia, química de superfície, cristalografia, catálise, e em muitos processos de engenharia química.

2.3 - NATUREZA E ESTRUTURA DA ZEÓLITA Y

A zeólita Y cristalina possui estrutura correspondente à da zeólita natural *faujasita* [12]. De acordo com a Unidade de Construção Secundária (UCS)*, a zeólita do tipo Y pode ser classificada como D6R**, contendo 12 tetraédros na abertura da cavidade principal (supercavidade), e cerca de 7,5 Å de abertura do canal. A unidade formadora das zeólitas do tipo A, X e Y é denominada *sodalita*. Uma representação esquemática das etapas básicas para construção da estrutura da zeólita Y é mostrada na figura 2.1.

A cela unitária da zeólita Y é cúbica, com dimensões de cerca de 25 Å, e contém 192 tetraédros T-O₄ (T = Si, Al). A união destes tetraédros forma octaedros truncados, cuja associação origina a célula unitária [13]. O esboço da estrutura cristalina da zeólita Y, com corte passando pelos diferentes canais e cavidades, é mostrado na figura 2.2.

* Do Inglês: SBU - *Secondary Building Units*

** D6R - *Double Six Ring*

FIGURA 2.1 - Etapas básicas para construção da zeólita Y.

Tetraédro T-O₄ (T = Si, Al) e Unidade Sodalita.

FIGURA 2.2 - (a) Estrutura cristalina da zeólita Y;
(b) Corte passando pelas diferentes cavidades e canais,
com respectivos diâmetros externos e internos.

Cada cela unitária da zeólita Y contém oito supercavidades, cuja capacidade permite conter cerca de cinco moléculas de benzeno [14,15]. Cada supercavidade está ligada a quatro outras, dispostas tetraedricamente. Este tipo de zeólita tem a capacidade de preencher cerca de 50% do volume do cristal desidratado.

As zeólitas X e Y são isoestruturais, porém se distinguem pelas diferenças nas propriedades físico-químicas e pelas composições químicas variadas. A zeólita X tem mais Al em sua composição que a zeólita Y. O número de átomos de Al por cela unitária varia de 77-96 para o tipo X, e de 48-76 para o tipo Y. As fórmulas químicas são comumente representadas por:

2.4 - SÍTIOS ATIVOS NA ZEÓLITA Y

A estrutura dos cristais da zeólita Y com seu sistema de canais específicos faz com que este material seja largamente utilizado como catalisador em muitos processos industriais. Para que haja catálise, o reagente deve entrar em contato com o sólido; entretanto, torna-se necessário saber a localização dos sítios ativos, ou seja, se a reação catalítica ocorre na superfície

externa da partícula ou dentro dos canais da zeólita. Se ocorre dentro dos canais, que moléculas sofrem o efeito do peneiramento molecular.

Na zeólita Y, existem três tipos distintos de sítios ativos, como mostrados na figura 2.3: sítios S(I') e S(II') estão dentro das cavidades sodalita (β), e vizinhos aos anéis de seis membros, ligados diretamente às outras cavidades; sítios S(I) estão nos prismas hexagonais, enquanto que os sítios S(II) estão dentro das supercavidades e são adjacentes aos seis anéis não-ligados [16].

FIGURA 2.3 - Sítios catiônicos na zeólita Y.

Sítio S(I) está no centro do biprisma hexagonal (D6R) que conecta as cavidades β ; sítios S(II) estão nas supercavidades; sítios S(I') e S(II') estão dentro das cavidades β .

2.5 - SELETIVIDADE DE ZEÓLITAS

Um dos principais problemas em catálise heterogênea é direcionar uma reação química à formação de um determinado produto. Isto refere-se a *seletividade*. Em geral, são identificados os seguintes tipos:

- i) *seletividade face aos reagentes*;
- ii) *seletividade face aos produtos*;
- iii) *seletividade face ao estado de transição*.

A *seletividade face aos reagentes* ocorre quando parte das moléculas reagentes são pequenas o suficiente para se difundirem através dos poros do catalisador. A *seletividade face aos produtos* ocorre quando alguns produtos formados dentro dos poros são muito grandes para se difundirem para fora. Neste caso, estas moléculas, ou são convertidas para moléculas menores e saem dos poros, ou bloqueiam os poros, desativando o catalisador. A *seletividade face aos intermediários*, ocorre quando certas reações são interrompidas porque o estado de transição correspondente requer um espaço maior que o disponível nas cavidades. Nem as moléculas reagentes nem os produtos são impedidos de se difundirem através dos poros. Assim, as reações que ocorrem são as que necessitam de estados intermediários menores. Algumas zeólitas, como por exemplo, a ZSM-5, apresentam *seletividade de forma*^{*}. A zeólita tipo Y não apresenta este tipo de *seletividade*.

* Do Inglês "*Shape Selectivity*"

A seletividade de forma desempenha um papel importante em várias reações catalisadas por zeólitas [17]. As propriedades que tornam as zeólitas catalisadores seletivos são: capacidade de troca iônica elevada, permitindo a introdução de cátions com várias propriedades catalíticas; podem apresentar um grande número de sítios ácidos fortes, quando são obtidas na forma protônica, com diâmetros de poros menores que 10 Å, e sistemas de canais bem definidos. Para algumas zeólitas, a seletividade depende do raio iônico do cátion trocado [18].

Em sistemas catalíticos heterogêneos, a transformação química no sítio ativo nem sempre é a etapa que controla a velocidade da reação [19]. Os principais fatores que influenciam na seletividade de forma da zeólita Y são: tipos de cátions presentes; razão Si/Al; diâmetro da abertura dos canais; estrutura e polaridade das moléculas reagentes.

A localização dos cátions na rede cristalina, bem como a quantidade, o tamanho e a valência, têm efeito significativo na seletividade de forma da zeólita. Os cátions maiores tendem a obstruir parcialmente os canais intracristalinos [20,21], diminuindo assim a velocidade de difusão dos reagentes.

As ligações químicas Al-O são ligeiramente maiores que Si-O. Assim, uma diminuição na quantidade de átomos de Al na rede cristalina da zeólita pode provocar uma pequena redução na abertura do anel [22], com conseqüente diminuição na densidade de carga, e aumento na seletividade do catalisador.

2.6 - ACIDEZ PROTÔNICA DA ZEÓLITA RE-Y

Um sólido ácido é aquele que tem a tendência de doar prótons (acidez de Brönsted), ou aceitar pares de elétrons (acidez de Lewis). Zeólitas desidratadas podem exibir ambos os tipos de acidez dependendo das condições de pré-tratamento [23,24].

A zeólita Y apresenta átomos de alumínio coordenados tetraedricamente com estrutura tridimensional $(\text{AlO}_4)^-$, o que resulta numa densidade de carga negativa na rede cristalina. A neutralização desta carga é conseguida pela introdução de cátions monovalentes (metais alcalinos) nos sítios estruturais da zeólita. Os metais alcalinos na zeólita podem ser trocados ionicamente por cátions di ou trivalentes (metais alcalinos terrosos ou terras raras). Estes são de grande importância na geração de acidez protônica, devido a um aumento no campo eletrostático na zeólita, promovendo uma maior separação de carga. Como consequência, os grupos hidroxilas são polarizados e tornam-se mais ácidos. As hidroxilas catiônicas do tipo $[\text{RE.OH}]^{2+}$ são formados pela hidrólise dos cátions de terras raras [25,26].

A modificação de zeólitas para a forma protônica pode também ser feita através da decomposição térmica da forma NH_4 -Zeólita [27-30]. Segundo TURKEVICK [30], a 340°C , o íon amônio se decompõe, gerando um centro ácido de Brönsted na superfície da zeólita, representado pela hidroxila formada pela interação dos prótons H^+ com o oxigênio da rede cristalina, de acordo com o esquema abaixo:

Acima de 480°C , os prótons na zeólita são removidos sob forma de água, e dois centros ácidos de Brönsted são convertidos em um centro ácido de Lewis e um centro básico de Brönsted, como esquematizado abaixo:

A protonação da zeólita através de troca iônica com cátions polivalentes ocorre de acordo com o seguinte esquema [31]:

A água associada aos íons multivalentes é introduzida no processo de troca iônica. Após secagem e calcinação subsequentes, os cátions multivalentes perdem a mobilidade e tornam-se localizados, e o campo eletrostático associado pode induzir a dissociação de moléculas de água coordenadas, produzindo íons $M.OH^{n+}$ e prótons H^+ . O próton reage com o oxigênio da rede cristalina, em um outro ponto de troca, e origina centros ácidos muito fortes.

O tipo específico do cátion trocado ionicamente influencia substancialmente na acidez total, força e distribuição dos centros ativos na zeólita Y. Usando cátions de elementos de terras raras em zeólitas, foi comprovada a existência de sítios ácidos de Brönsted e Lewis [32,33]. Um estudo realizado por CHEETHAM e colaboradores [34] mostrou que após a troca iônica de Na^+ por La^{3+} na zeólita Y e tratamento térmico específico, ocorre hidrólise ácida, de acordo com a equação 2.7:

A polarização do La^{3+} no interior da cavidade da zeólita Y origina um centro muito ácido. O sítio ativo gerado na cavidade da zeólita é mostrado na figura 2.4.

Isto corresponde a uma acidez muito forte. Através da titulação com n-butilamina, usando indicadores de Hammett, foi mostrado que estes sítios apresentavam força ácida da ordem de $H_0 < -12$ [35], sendo classificados como superácidos.

As zeólitas Y modificadas com terras raras são consideradas catalisadores de alta atividade catalítica; de fácil regeneração, e de alta estabilidade térmica, tornando viável sua utilização como catalisadores em reações que se processam via sítios ácidos muito fortes.

FIGURA 2.4 - Sítio ativo na zeólita Y trocada ionicamente com La^{3+} . Adaptado de CHEETHAM e colaboradores [34].

2.7 - LUMINESCÊNCIA DO ÍON EURÓPIO NA ZEÓLITA Y

A fluorescência e a fosforescência são processos em que a radiação é emitida por moléculas ou átomos que foram excitados por absorção de energia nas regiões do ultravioleta e do visível. A natureza do processo de emissão depende das multiplicidades de estado. No caso da fluorescência, os estados envolvidos apresentam a mesma multiplicidade, normalmente entre o estado excitado (S_1) e o estado fundamental (S_0) [36].

Dos elementos de terras raras, Sm, Eu, Tb e Dy (III) mostram forte fluorescência tanto no estado sólido (em cristais inorgânicos), como em solução. Os espectros eletrônicos de fluorescência são apropriados para se obter informações sobre os diferentes níveis energéticos, bem como a microsimetria ao redor do íon central em um ambiente químico. Para esse fim, as propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} têm sido bastante estudadas. Considerando o íon Eu^{3+} ancorado na zeólita Y, o campo eletrostático provocado pelos grupos $(\text{AlO}_4)^-$ que o circundam produz pequenas perturbações nos níveis $^{2S+1}L_J$ característicos do íon livre. Normalmente, o ambiente ao redor do íon de terra rara é de uma microsimetria bem definida e os efeitos do campo cristalino produzem um desdobramento desses níveis (efeito Stark) que depende da simetria pontual ao redor do íon. O esquema dos desdobramentos dos níveis, devidos às perturbações sofridas pelo íon Eu^{3+} , é mostrado na figura 2.5.

FIGURA 2.5 - Diagrama esquemático qualitativo das energias devidas às perturbações sofridas pelo íon Eu^{3+} em um ambiente químico.

No diagrama mostrado acima, são observados níveis energéticos com valores aproximados associados aos diferentes Hamiltonianos. H_{conf} é a energia de configuração (energia entre dois dos orbitais possíveis de serem ocupados pelo elétron); H_{re} representa o Hamiltoniano de repulsão eletrônica (define as energias dos termos ^{2S+1}L); H_{SO} representa o operador de interação spin-órbita, que atua sobre os termos, decompondo-os em ($^{2S+1}L_J$) níveis. O Hamiltoniano do campo cristalino, representado por H_{CC} , é considerado como uma perturbação sobre o sistema do íon livre que decompõe os níveis em subníveis. O Hamiltoniano total, H_{total} , é definido como:

$$H_{\text{Total}} = \sum H_{\text{conf}} + H_{\text{re}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{CC}} \quad (2.8)$$

Como a energia do íon livre, $H_{\text{íon livre}}$, corresponde à soma das energias de configuração (H_{conf}), repulsão eletrônica (H_{re}) e de interação spin-órbita (H_{SO}), o Hamiltoniano total também pode ser representado por:

$$H_{\text{Total}} = \sum H_{\text{íon livre}} + H_{\text{CC}} \quad (2.9)$$

As emissões de interesse surgem de transições entre os orbitais 4f do íon Eu^{3+} . Como estes são blindados pelos orbitais 5s, 5p e são pouco envolvidos em ligações, as energias dos níveis 4f em um microcristal ou campo cristalino são comparáveis aos do íon livre. Consequentemente, as bandas de emissão associadas às transições eletrônicas aparecem em comprimentos de onda característicos, de acordo com a tabela II.1.

As técnicas mais usadas para determinação das feições estruturais em aluminossilicatos contendo cátions di e trivalentes são métodos cristalográficos de raios-X [38], RMN do estado sólido [39], microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) [40] e técnicas de modelagem por computador [41,42]. A técnica de luminescência na região do visível, usando Eu^{3+} como sonda, tem sido usada para determinação do ambiente de coordenação em zeólitas faujasitas [43,44], e para caracterização de catalisadores de FCC contaminados por níquel e vanádio [45,46].

TABELA II.1 - Bandas de fluorescência com as atribuições, comprimentos de onda, número de onda, e mecanismos observados para o íon Eu^{3+} .

TRANSIÇÃO	λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	MECANISMO
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	555	18.020	—
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	580	17.250	D.E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	595	16.800	D.M.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	615	16.200	D.E., Q.E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	650	15.370	D.M.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	695	14.380	—

D.E.: Dipolo Elétrico;

D.M.: Dipolo Magnético;

Q.E.: Quadrupolo Elétrico.

2.8 - ATIVIDADE CARBONIOGÊNICA DA ZEÓLITA Y

Muitas reações catalisadas por ácidos têm o íon carbênio como intermediário [47]. O ponto importante para a catálise é determinar os sítios relacionados com a força ácida necessária para promover determinada reação [48].

Uma sequência de reações que requer uma ordem crescente de acidez para se processarem, sobre a zeólita tipo Y, é sugerida por JACOBS [49] como:

- i) desidratação de álcoois;
- ii) isomerização de olefinas;
- iii) alquilação de aromáticos;
- iv) isomerização de alquilaromáticos;
- v) transalquilação de alquilaromáticos;
- vi) craqueamento de alquilaromáticos; e
- vii) craqueamento de parafinas.

Muitas zeólitas, principalmente aquelas usadas para craqueamento catalítico, alquilação e isomerização, provocam reações através dos sítios ácidos, de Brønsted ou de Lewis. As zeólitas Y trocadas com íons multivalentes, especificamente os trivalentes de terras raras, catalisam reações que se processam via íon carbênio. RABO [50] associou o campo eletrostático formado, através de troca iônica, com a atividade catalítica da zeólita. A atividade carboniogênica da zeólita aumenta com o potencial eletrostático do íon multivalente. A função do campo

eletrostático seria a de promover a formação de centros ácidos.

A atividade carboniogênica de zeólitas ácidas está relacionada com a intervenção direta de um próton na formação do íon carbênio intermediário. Os parâmetros que influenciam a atividade carboniogênica da zeólita RE-Y podem ser relacionados em termos da energia de dissociação heterolítica dos grupos hidroxilas, afinidade protônica do substrato, e a energia de interação coulombiana entre o íon carbênio e os cátions trivalentes de terras raras na supercavidade.

2.9 - PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA ZEÓLITA Y

2.9.1 - Atividade Catalítica

O termo *atividade catalítica* é comumente usado para especificar a reatividade de um sistema catalítico sob determinadas condições reacionais, e deve, em princípio, conter informações sobre o rendimento ou velocidades de formação dos produtos de reação desejados. Estas medidas podem ser obtidas através de experimentos em sistemas específicos de microrreatores de laboratório. A diversidade dos parâmetros físicos e químicos usados para especificar a reatividade de catalisadores heterogêneos torna difícil de comparar, mesmo qualitativamente, os resultados obtidos em diferentes laboratórios. Os parâmetros

normalmente usados para avaliação de catalisadores heterogêneos são: percentual de conversão, velocidade de reação, constante de velocidade específica de reação, ou parâmetros relacionados indiretamente a uma das quantidades de reagentes consumidos. A normalização destas quantidades para unidade de massa, unidade de volume, ou unidade de área superficial das amostras de catalisadores, são frequentemente observadas.

Para reações catalíticas onde são formados vários produtos, a *seletividade* do catalisador no sistema reacional é um parâmetro importante. A seletividade é definida como a razão entre a taxa de um determinado produto e a taxa do reagente.

2.9.2 - Reação Química Modelo

Uma das formas de avaliar a atividade catalítica de um sólido ácido é através de reações químicas modelo. A reação a ser investigada depende das características do catalisador, principalmente do número de sítios ácidos, da distribuição e natureza (Brönsted ou Lewis) no material.

A fim de verificar o efeito da acidez das zeólitas Y contendo elementos de terras raras, foi estudada a reação química modelo de alquilação de aromáticos com olefinas, especificamente benzeno com 1-dodeceno, objetivando a formação seletiva do alquilbenzenos lineares.

As alquilações de Friedel-Crafts (reação de substituição eletrofílica aromática) são de difícil controle porque, após a formação do produto monoalquilado, o anel aromático torna-se mais nucleofílico e pode produzir compostos polialquilados [51]. Os catalisadores mais usados nestas reações são de halogenetos de alquila, em presença de ácidos de halogênios. Nos processos convencionais de alquilação, são usados HF e H₂SO₄ em sistemas catalíticos líquido-líquido [52-55]. Estes sistemas são caros e problemáticos, em relação à corrosão, separação dos produtos, depósito de resíduos e poluição. Um catalisador sólido deve eliminar estes problemas. Tem sido reportado que zeólitas superácidas podem ser usadas como catalisadores de alquilação de isoparafinas com olefinas, alquilação de benzeno, fenol e tiofeno com álcoois, haloalcano, parafinas e olefinas na faixa de C₂ a C₁₆ [56].

Na alquilação de benzeno com olefinas sobre a zeólita Y ácida, o aromático reage com o íon carbênio adsorvido, derivado da interação da olefina com um sítio ácido de Brönsted, como mostrado no esquema 2.10:

(2.10)

É assumido que a alquilação ocorre no "bulk" da fase ácida do catalisador sólido [57]. DOSHI e ALBRIGHT [58] mostraram que a alquilação deve proceder em pelo menos duas etapas, onde a reação ocorre na interface hidrocarboneto-sólido ácido. Isto é um dos fatores mais importantes na seletividade para formação dos produtos monoalquilatos.

* LAB: Do inglês "Linear Alkyl Benzene"

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - PREPARAÇÃO DOS CLORETOS DE TERRAS RARAS

Para se preparar diretamente soluções de cloretos de terras raras (La, Nd, Eu e Gd), de concentrações conhecidas (aproximadamente 0,1 M), partiu-se dos respectivos óxidos, de pureza superior a 99,9% (Sigma Chemical Company), e pesou-se a quantidade previamente calculada para obtenção direta de 500 ml de solução.

O procedimento utilizado foi o seguinte: o óxido de terra rara foi suspenso em cerca de 10 ml de água destilada, e adicionou-se ácido clorídrico 37% volume (Merck) até obtenção de pH entre 4,5 e 5. O pH foi controlado (com papel indicador universal - Merck), para evitar excesso de acidez. Transferiu-se então a solução para um balão volumétrico de 500 ml, completando-se o volume até o menisco.

A solução de cloreto de cério foi preparada partindo-se diretamente do sal, 99,9% (Sigma Chemical Company).

3.2 - TROCA IÔNICA

A zeólita utilizada para troca iônica é do tipo NaY, procedente da Linde Union Carbide (LZY-52).

Antes de se efetuar a troca iônica com terras raras, 6 g da zeólita NaY foram submetidas a refluxo com solução 0,1 M de cloreto de cálcio. Esta operação inicial foi repetida por 4 vezes, por 4 horas cada. Após decorrido o tempo do refluxo, a amostra foi lavada com água deionizada e filtrada a vácuo, sendo posteriormente secada em estufa a 120°C.

Cerca de 1 g de zeólita Ca/NaY, contendo ainda sódio residual, foi submetida a refluxo com 250 ml da solução de cloreto de terra rara 0,1 M. Foram realizadas duas etapas sucessivas de troca iônica, com subseqüentes filtrações a vácuo, lavagens e secagens em estufa a 120°C. O sistema de refluxo consiste de um balão reator com poço de termopar, condensador, termopar, aquecedor-agitador magnético, e controlador de temperatura.

3.3 - CALCINAÇÃO E ATIVAÇÃO DAS AMOSTRAS

As zeólitas RE,Ca/NaY (RE = La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} ou Gd^{3+}), previamente secas em estufa, foram calcinadas à temperatura de 450°C, sendo ao mesmo tempo ativadas com fluxo de nitrogênio

(30 ml/min.), por cerca de 10 horas. Foi utilizada a taxa de aquecimento de 5°C/min. para este tratamento. Estas condições foram controladas rigorosamente para evitar ou minimizar a prováveis defeitos cristalinos, colapso estrutural e formação de alumina condensada fora da rede (EFAL)*.

O sistema de calcinação e ativação das amostras consiste basicamente de uma fonte de gás; um filtro contendo peneira molecular 4A, para secagem e purificação do gás; um tubo calcinador com recipiente para amostra e entrada de gás; uma mufla e um controlador/indicador de temperatura ligado a um termopar.

Inicialmente, o recipiente contendo a amostra foi introduzido no tubo calcinador. A entrada do gás de arraste, proveniente do cilindro, foi feita por uma linha de fluxo, controlando-se a vazão com o auxílio de válvulas reguladoras de pressão. Para se calibrar a vazão do gás, foi utilizado um fluxímetro de bolha conectado à linha de fluxo. A medida foi efetuada acompanhando-se a elevação da bolha através da coluna de volume conhecido, por um tempo determinado.

As reações a serem estudadas usando o sistema descrito acima envolvem a decomposição térmica de íons aquosos de terras raras na zeólita, com subsequente formação de centros ativos.

* Do Inglês: "Extra Framework Alumina"

3.4 - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA DE ARGÔNIO INDUZIDO (ICP-AES)*

3.4.1 - Considerações Gerais sobre a Técnica de ICP-AES

A determinação de elementos de terras raras através de espectrografia de emissão tem sido por muitos anos, um tópico difícil. Dentre as muitas razões para esta dificuldade, as mais comuns foram: a obtenção de materiais puros; e a complexidade dos espectros. Embora o primeiro tópico esteja sendo superado, o segundo ainda persiste.

Os espectros de emissão de terras raras apresentam muitas linhas de intensidades variadas. Entretanto, conhecendo-se as linhas mais pronunciadas, a espectrografia representa uma técnica simples para determinação de traços ou pequenas quantidades de terras raras em vários materiais. As linhas espectrais selecionadas variam de acordo com a natureza da análise requerida. Devido às análises espectroquímicas de precisão serem baseadas nas observações das intensidades das linhas, e comparação com padrões, não é possível estabelecer um sistema de coeficientes.

* ICP - *Induced Coupled Plasma*
AES - *Atomic Emission Spectroscopy*

O plasma pode ser definido como um gás que se encontra ionizado o bastante para que suas propriedades dependam da ionização, e permaneça eletricamente neutro. Os plasmas gerados possuem propriedades físicas e espectroscópicas específicas, tornando-os potencialmente úteis como geradores de átomos livres e fontes de excitação para a determinação dos elementos de terras raras em várias matrizes de óxidos inorgânicos.

3.4.2 - Pré-Tratamento das Amostras

As amostras a serem analisadas, nas formas NaY, Ca/NaY e RE,Ca/NaY, foram submetidas a um pré-tratamento para obtenção de um extrato final líquido. O procedimento para a preparação dos extratos consistiu das seguintes etapas: 0,250 g de cada amostra foram tratadas com cerca de 10 ml de ácido fluorídrico ($d = 1,16$; 48%) em um cadinho de platina. A mistura foi então aquecida em banho-maria para evaporação do excesso de ácido, e os sais formados foram dissolvidos em ácido clorídrico (5% em volume), sendo então submetido a uma nova evaporação. Foram adicionados mais cerca de 30 ml de água destilada quente, e a mistura final foi transferida para um balão volumétrico de 250 ml, e seu volume foi completado com água até a marca.

3.4.3 - Procedimento Analítico Instrumental

Através do sistema de introdução da amostra, por um tubo capilar do equipamento, foram obtidas as curvas de calibração (curvas de trabalho) correspondentes a cada elemento a ser determinado: Si, Al, RE (La, Ce, Nd, Eu, Gd), Ca e Na. Cada curva de trabalho contém quatro pontos, que resultam da relação entre a intensidade e concentração dos padrões. Para determinação dos elementos de terras raras foram usados padrões multi-elementares, de concentrações variando de 0,1 a 10 $\mu\text{g.ml}^{-1}$.

A partir dos extratos das amostras, obtidas de acordo com o item 3.4.2, foram tomadas várias alíquotas e diluídas para volumes adequados, dependendo da concentração dos elementos a serem determinados. A partir destas soluções diluídas, e utilizando um equipamento de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido (ICP - AES), marca SPECTROFLAME - Spectro, foram determinadas as concentrações dos elementos constituintes das zeólitas em estudo.

As condições operacionais do ICP-AES foram as seguintes:

- Monocromadores: rede de 2400 linhas/mm;
- Larguras da banda: 200 - 500 nm;
- Gerador de radiofrequência: spectroflame, 27,12 MHz;
- Fluxo de gás (Ar): 8,0 l/min.
- Velocidade de introdução da amostra: 1,4 ml/min.

As linhas de emissão utilizadas para determinação dos elementos de terras raras foram as seguintes:

TERRA RARA	λ (nm)
La	394,91
Ce	413,38
Nd	430,36
Eu	381,97
Gd	310,05

3.5 - ANÁLISE ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FT-IR)*

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho foram realizados para caracterizar a estrutura da zeólita Y. Na região de estiramento O-H, são observados bandas de absorção, atribuídas às hidroxilas estruturais. Na faixa de $3650 - 3540 \text{ cm}^{-1}$ as bandas são atribuídas aos prótons ligados aos átomos de oxigênio estrutural [59]. Estes prótons, por razões eletrostáticas, podem ligar-se preferencialmente a um oxigênio entre um átomo de alumínio e um de silício [60].

* FT-IR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

A formação de grupos hidroxilas de íons multivalentes em zeólitas ocorre devido a hidrólise e dissociação da molécula de água pelo campo eletrostático criado pelo cátion [61-63]. O estiramento da ligação O-H de moléculas de água em sítios de adsorção é observado na região de 3500 a 3200 cm^{-1} . A água pode ser removida da zeólita, sem que haja mudanças na região de 1700 a 300 cm^{-1} do infravermelho.

Os espectros no infravermelho podem ser classificados de acordo com as vibrações internas do tetraedro T-O_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al), e as vibrações relacionadas com as ligações e encadeamentos externos. No primeiro caso, os espectros consistem de vibrações fortes na região de 1200 a 900 cm^{-1} , que são características para todas as zeólitas. Com relação às ligações e encadeamentos externos, devido aos arranjos das Unidades de Construção Secundária, ocorrem bandas na região de 600 a 500 cm^{-1} características do anel de 6 membros.

Neste trabalho, a análise estrutural das zeólitas nas formas RE,Ca/NaY foi realizada na região do infravermelho fundamental (4000 a 300 cm^{-1}), usando um espectrofotômetro infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR Bomem, modelo MB-102). Os espectros foram determinados usando KBr como agente dispersante, e as pastilhas foram preparadas numa concentração de 3 a 5%, aproximadamente.

A interpretação dos espectros consistiu na atribuição das frequências para as bandas de absorção, e comparação com dados da literatura [64]. Este método de caracterização foi complementado por difração de raios-X. Entretanto, em alguns

casos, através de espectroscopia na região do infravermelho, foi possível obter informações estruturais em zeólitas, as quais não foram determinadas por difração de raios-X.

3.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As propriedades cristalográficas das zeólitas RE,Ca/NaY foram avaliadas por difração de raios-X. Este método é o mais direto para avaliar o grau de cristalinidade de um retículo. A diminuição ou ausência da fase cristalina pode ser evidenciada pela observação direta dos difratogramas de raios-X do pó do material. Assim, usando esta técnica, foi possível comparar uma série de amostras (contendo terras raras) do mesmo tipo de zeólita.

Os difratogramas de raios-X das zeólitas RE,Ca/NaY foram obtidos pelo método do pó, usando radiações de cobre ($\text{CuK}\alpha$), passando por um filtro de níquel, em um equipamento RIGAKU, modelo RU-200 B.

Nas análises realizadas, os picos referentes aos ângulos de difração (2θ) para a radiação do cobre, foram convertidos em distâncias interplanares (d), de modo que $d = \lambda/2\sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda do cobre (0,1542 nm). Para o pico de maior intensidade (I_0) no difratograma, foi atribuído o valor 100. As intensidades relativas aos demais picos, foram obtidas pela

relação I/I_0 . Os valores de 2θ , d e I/I_0 foram comparados com dados da literatura [65].

As condições operacionais de análise pelo difratômetro de raios-X foram as seguintes: corrente: 100 mA; voltagem: 50 kV; e velocidade de varredura: $8^\circ/\text{min}$.

3.7 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE EMISSÃO DO EURÓPIO

As investigações espectroscópicas foram feitas com a zeólita Y na forma Eu,Ca/NaY. O íon Eu^{3+} foi escolhido como sonda devida à forte emissão de luz, possibilitando a determinação da microssimetria ao redor do íon de terra rara, quando forma sítio cataliticamente ativo nas cavidades da zeólita. Nestes materiais, a emissão é fraca devida à pequena concentração do íon de terra rara ancorado na matriz zeolítica.

O espectro de fluorescência na região do visível (540 - 720 nm) do íon európio ancorado na zeólita Y, foi registrado à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob excitação da radiação ultravioleta (396 nm), proveniente de uma lâmpada de xenônio de 150 W de potência.

O equipamento utilizado foi um espectrofluorímetro UV-Visível, modelo MPF-4, Hitachi/Perkim Elmer modificado. As condições operacionais foram as seguintes: abertura da fenda: 21,5 nm; voltagem: 1 mV e velocidade de varredura: 5 mm/min.

3.8 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)* E CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

3.8.1 - Adsorção de n-butilamina na Zeólita

As técnicas termoanalíticas de TG e DSC foram utilizadas para a determinação da acidez total nas amostras RE,Ca/NaY, bem como sua força, expressa em energia por centro ácido, por faixas de temperaturas específicas. As medidas de acidez via TG-DSC foram feitas através de termodessorção com programação de temperatura (TPD)*** de n-butilamina adsorvida nas amostras, usando nitrogênio como gás de arraste.

Para a adsorção das amostras com n-butilamina, cerca de 0,1 g de cada zeólita foi colocada em um sistema de quimissorção, aquecida até 400°C sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas. A temperatura do sistema foi então diminuída e mantida isotermicamente a 95°C. O fluxo de nitrogênio (30 ml/min.) foi então desviado para um saturador contendo n-butilamina; e os vapores desta base foram arrastados em direção à amostra, por cerca de 1 hora, para saturação completa dos centros ácidos do catalisador. Após decorrido este tempo, o fluxo de n-butilamina foi cortado, passando-se apenas nitrogênio pela amostra, para remoção da base adsorvida fisicamente na superfície da zeólita.

* TG - Thermogravimetry

** DSC - Differential Scanning Calorimetry

*** TPD - Thermal Programed Desorption

3.8.2 - Determinação da Acidez Total via TG

Para determinação da acidez total das amostras, cerca de 0,01 g do material previamente saturado com n-butilamina foi transportado para uma termobalança (DuPont - TA 2000), e foi submetido a um aquecimento isotérmico (95°C por 1 hora), seguido da taxa de aquecimento de 10°C/min., sob fluxo dinâmico de nitrogênio (50 ml/min.). A acidez total foi definida como a massa absoluta de n-butilamina que foi desorvida dos centros ácidos da zeólita, sendo expressa em centros ácidos por grama de catalisador (CA/g).

3.8.2 - Estimativa da Força Ácida Relativa via DSC

Na caracterização de catalisadores zeolíticos, várias técnicas podem ser usadas para estudar a cinética e o mecanismo de dessorção nas fases gás-sólido. Com base em medidas de mudanças na composição de reagentes gasosos, como função da temperatura de dessorção e/ou degradação, foi feito um estudo da força ácida relativa em faixas de temperaturas específicas, utilizando o modelo cinético de Borchardt e Daniels [66]. As condições de termodessorção com programação de temperatura foram semelhantes às utilizadas nas análises via TG. O modelo de Borchardt e Daniels assume que a reação segue uma cinética de ordem "n", e foi viabilizada por recentes métodos microprocessados para o cálculo dos seguintes parâmetros cinéticos: energia de ativação, ordem de

reação e entalpia do processo. A força ácida relativa das amostras foi expressa em Joules por centro ácido (J/CA) para faixas de temperaturas específicas.

3.9 - NATUREZA DOS CENTROS ÁCIDOS VIA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

O espectro da piridina quimissorvida em sólidos ácidos, na região do infravermelho, permite a diferenciação de sítios de Brönsted e Lewis isoladamente [67-69]. Como as forças dos sítios ácidos podem ser relacionados com o limite da temperatura a qual os sítios são capazes de quimissorverem moléculas de piridina, a medida da força ácida deve ser dada em termos da temperatura de evacuação da piridina adsorvida quimicamente. Assim, as distribuições das forças dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis podem ser determinadas, por espectroscopia na região do infravermelho, através da quimissorção de piridina combinada com sua temperatura de evacuação. Segundo o tipo de interação adsorvente-adsorbato, as bandas do adsorbato têm frequências diferentes.

O sistema utilizado para o tratamento térmico e evacuação, bem como a célula especial adaptada ao equipamento de infravermelho, é mostrado na figura 3.1.

FIGURA 3.1- a) Sistema de quimissorção seletiva usado para pré-tratamento e quimissorção de piridina; b) Detalhes da célula especial de infravermelho usada para a determinação dos centros ácidos de Brönsted e Lewis.

As condições experimentais utilizadas para o estudo da natureza dos centros ácidos de Brönsted e Lewis na zeólita RE,Ca/NaY foram as seguintes:

i) Preparação das pastilhas:

- Tipo: auto-suportada;
- Massa da amostra: 10-15 mg;
- Pressão aplicada ao empastilhador: 12000 lbs;
- Tempo de empastilhamento: 5 min.

ii) Pré-tratamento da pastilha auto-suportada:

- Temperatura de calcinação: 420°C;
- Taxa de aquecimento: 5°C/min.;
- Vácuo aplicado: cerca de 10^{-2} Torr;
- Tempo de evacuação: 3 a 4 horas.

iii) Adsorção de piridina (Merck):

- Temperatura de adsorção: 150°C;
- Tempo de adsorção: 60 min.;
- Pressão de vapor da piridina: 4 Torr;
- Temperatura de dessorção da piridina: 150°C.

Os espectros das pastilhas autosuportadas adsorvidas com piridina, foram registrados à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro FT-IR, Bomem, modelo MB-102, na faixa espectral de 1700 a 1300 cm^{-1} .

3.10 - TESTES CATALÍTICOS DAS ZEÓLITAS RE,Ca/NaY

(RE = La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+})

3.10.1 - Montagem de um Reator de Batelada em Escala de Bancada

Para os experimentos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno na fase líquida, sobre os catalisadores da zeólita RE,Ca/NaY (RE = La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+}), foi usado um reator de batelada. O esquema do reator é mostrado na figura 3.2.

O reator foi utilizado para reações às temperaturas de 65°C e 80°C (ponto de ebulição do benzeno). Neste trabalho, não foi possível utilizar valores de temperaturas mais elevados, pois o reator foi confencionado para se trabalhar sob pressão ambiente.

3.10.2 - Ativação dos Catalisadores

A ativação dos catalisadores das zeólitas RE,Ca/NaY foi feita à temperatura de 420°C, sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas, em um forno-mufla. Este tratamento foi realizado para remoção de moléculas de água superficiais que neutralizam parcialmente os centros ativos da zeólita. Após este tratamento, a amostra foi esfriada até a temperatura ambiente e mantida em dessecador, para em seguida ser adicionada ao reator.

- R = Reator
 BA_(r,c) = Bocal para Alimentação (reagentes e catalisador)
 M = Magneto
 AM = Agitador Magnético
 T = Termopar
 CT = Controlador de Temperatura
 S = Seringa para coleta de amostras
 SA = Sistema de Aquecimento

FIGURA 3.2 - Esquema do reator de batelada utilizado para testes catalíticos.

3.10.3 - Condições Experimentais dos Testes Catalíticos

O reator de batelada confeccionado de acordo com o esquema mostrado no item 3.10.1, foi usado no processo de alquilação de benzeno com 1-dodeceno na fase líquida. As condições experimentais foram as seguintes:

- Temperaturas de reação: 65 e 80°C;
- Tempo de reação: 120 minutos;
- Razão molar Benzeno/Dodeceno = 8;
- Razão massa de Dodeceno/massa de catalisador = 6.

Os cálculos feitos para a determinação do volume de reagentes e massa de catalisador utilizados, considerando as seguintes propriedades físicas dos reagentes:

Propriedades físicas:

- BENZENO: PM = 78,11 g/mol
Ponto de ebulição = 80,1 °C
Densidade = 0,8765 g/ml.
- DODECENO: PM = 168,32 g/mol
Ponto de ebulição = 231 °C
Densidade = 0,7584 g/ml.

Assim, foi encontrado que para uma massa de 0,1 g de catalisador, utilizam-se cerca de 2,7 ml de benzeno para um volume de 0,85 ml de 1-dodeceno. Neste trabalho, foi usado uma massa de 0,3 g de catalisador, para 8,1 ml de benzeno e 2,55 ml de 1-dodeceno. O volume total de reagentes no reator foi de 10,65 ml.

Para se processar a reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno, inicialmente a mistura líquida foi introduzida no reator e submetida a um aquecimento gradual até atingir a temperatura de reação sob agitação constante. O catalisador foi adicionado ao sistema; sendo então iniciada a reação.

A reação se procedeu por 120 minutos, sendo que nos primeiros 15 min. de reação, foi coletada uma amostra; enquanto que as demais foram coletadas em intervalos de 30 min. A formação dos produtos reacionais, bem como a tendência para isomerização da olefina e alquilação do benzeno, foram monitoradas por cromatografia na fase gasosa acoplada a espectrometria de massa.

3.10.4 - Análise dos Produtos de Reação por GC-MS*

Os produtos de reação, coletados nos tempos 15, 30, 60, 90 e 120 min., foram analisados por um cromatógrafo a gás (HP - modelo 5890) acoplado a um espectrômetro de massa (HP - modelo 5988 A) (GC-MS)*. Os produtos isoméricos e alquilados foram separados usando uma coluna capilar de metilsilicone HP-1, 12 metros de comprimento. Após a separação cromatográfica dos produtos, estes foram direcionados ao espectrômetro de massa para serem detectados isoladamente. Para uma melhor separação dos produtos, foi usada uma programação isotérmica para a coluna cromatográfica (100°C/ 1 min.), seguida de um aquecimento gradual a uma taxa de 5°C/min., até a temperatura final de 330°C. O valor elevado da temperatura final da coluna foi usado objetivando-se detectar produtos polialquilados.

O volume da mistura reacional injetado no cromatógrafo foi de 1µl (coletada diretamente do reator). Os produtos determinados foram: 1-dodeceno, isômeros de 1-dodeceno e alquilbenzenos lineares monoalquilados, que foram os produtos desejados na reação, e são conhecidos comercialmente por LAB**. Os produtos alquilbenzenos lineares, separados e identificados, foram: 2-, 3-, 4-, 5- e 6-fenil-dodecano. Como o 6-fenil-dodecano foi formado em pequenas quantidades, este foi quantificado juntamente com o 5-fenil-dodecano.

* do inglês: GC - *Gas Chromatography*
MS - *Mass Spectrometry*

** LAB - *Linear Alkyl Benzene*

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

De acordo com as análises químicas das amostras NaY, Ca/NaY e RE,Ca/NaY (RE = La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}), por ICP-AES, foram obtidos valores relativos aos elementos nas células unitárias das zeólitas. Estes valores são apresentados na Tabela IV.1.

Na supercavidade da zeólita Y, os valores analíticos dados na Tabela IV.1 para os elementos constituintes das zeólitas, correspondem aos obtidos para a célula unitária divididos por 8.

Assim, as composições químicas das células unitárias (C.U.) das zeólitas RE,Ca/NaY, bem como os graus de trocas iônicas e a razão $\text{AlO}_2/\text{RE}^{3+}$ são dados na Tabela IV.2. ($\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}).

As amostras da zeólita Y modificadas com cálcio e terras raras apresentaram-se bem homogêneas em termos de composição química.

TABELA IV.1 -Valores obtidos a partir das análises químicas das amostras.

AMOSTRA	UNIDADES NA CÉLULA UNITÁRIA				
	Na ⁺	Ca ²⁺ (x2)	RE ³⁺ (x3)	AlO ₂	SiO ₂
NaY	57	—	—	57	135
Ca/NaY	19,7	37,3	—	57	135
La,Ca/NaY	7,5	9,0	40,5	57	135
Ce,Ca/NaY	8,1	12,0	36,9	57	135
Nd,Ca/NaY	8,5	14,0	34,5	57	135
Eu,Ca/NaY	7,3	12,2	37,5	57	135
Gd,Ca/NaY	8,8	15,8	32,4	57	135

TABELA IV.2 - Composições químicas das celas unitárias, grau de troca iônica com RE, razões Al/RE e Ca/Na e % RE₂O₃.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA C.U.	T.I. (%)	RAZÃO Al/RE	RAZÃO Ca/Na	RE ₂ O ₃ (%)
La _{13,5} Ca _{4,5} Na _{7,6} (AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅	71,1	4,2	0,59	5,99
Ce _{12,3} Ca _{6,0} Na _{8,1} (AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅	65,0	4,6	0,74	5,51
Nd _{11,5} Ca _{7,0} Na _{8,5} (AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅	60,5	5,0	0,82	5,28
Eu _{12,5} Ca _{6,1} Na _{7,3} (AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅	65,8	4,6	0,84	5,93
Gd _{10,8} Ca _{7,9} Na _{8,8} (AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅	56,8	5,3	0,90	5,18

C.U. = Cella Unitária

T.I. = Troca Iônica

4.2 - INFLUÊNCIA DOS ÍONS RE^{3+} NA TROCA IÔNICA

De acordo com os dados da Tabela IV.1, no estágio inicial de troca iônica, cerca de 65% dos íons Na^+ na zeólita NaY foram trocados por íons Ca^{2+} . Esta troca ocorre na seguinte relação:

Apesar do raio iônico do cálcio ser aproximadamente igual ou maior que de alguns íons de terras raras (Nd, Eu e Gd), entretanto, os complexos aquosos de metais alcalinos terrosos tendem a apresentarem números de coordenação menores do que os complexos aquosos de terras raras. Assim, foi proposto que a troca iônica do sódio por cálcio seria inicialmente facilitada, e a introdução de terras raras nas etapas subsequentes de troca, acarretaria uma distribuição homogênea das terras raras nas cavidades da zeólita. Como na etapa inicial de troca, não ocorreu troca iônica total dos íons Na^+ por Ca^{2+} ; a troca iônica complementar da amostra Ca/NaY com terras raras provavelmente favoreceu a remoção de íons Na^+ ainda residuais, e do próprio Ca^{2+} , ocorrendo então trocas do tipo:

Os íons Na^+ não trocados são os de difícil acesso na estrutura zeolítica, estando localizados nos sítios S(I), no anel hexagonal. Admitindo-se a possibilidade de trocas do tipo $(\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+ = \text{RE}^{3+})$, (eq. 4.2), fica evidenciado que os íons Ca^{2+} na zeólita Ca/NaY interagem com sítios aniônicos nos quais a interação eletrostática é fraca.

Na zeólita Ca/NaY, a relação Ca/Na é aproximadamente igual a 2. Esta razão aumenta com a contração lantanídica: $\text{La} < \text{Ce} < \text{Nd} < \text{Eu} < \text{Gd}$. Apesar do La ser o elemento maior da série lantanídica, ele apresenta um menor número de ligantes aquo na esfera de coordenação; em contrapartida, o Gd, que é o menor, apresenta um maior número de ligantes aquo coordenantes. Assim, observou-se experimentalmente que enquanto o La apresenta o maior grau de troca, o Gd apresenta o menor. Uma observação importante é que as isotermas de troca são do tipo "d", ou seja, aquelas que não alcançam troca iônica máxima por efeito de geometria.

De acordo com os dados constantes na Tabela IV.2, as diferenças observadas nos graus de troca iônica dos íons RE^{3+} nas zeólitas relacionam-se provavelmente com as preferências pelos cátions em certas posições na zeólita, densidade e distribuição de carga, e principalmente por algumas propriedades características dos elementos lantanídicos, tais como a contração lantanídica e a eletronegatividade. Correlações experimentais obtidas entre o grau de troca iônica (%), e a eletronegatividade e o raio iônico dos elementos estudados, são mostrados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

A formação de espécies hidratadas de terras raras nas cavidades da zeólita ocorre de acordo com a equação 4.3:

A etapa que controla a velocidade de troca nesta reação parece ser a remoção de moléculas de água dos íons RE^{3+} nas supercavidades. A exclusão de íons RE^{3+} nas cavidades menores (tipo β) é facilitada pela hidratação, cujos valores energéticos são relativamente elevados [70,71]. Um gráfico relacionando a troca iônica com a entalpia padrão de hidratação, ΔH° (hidratação de RE^{3+}) / kJ/mol, para os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} , é mostrado na figura 4.3.

A calcinação e ativação da zeólita Y modificada por terras raras, envolve a decomposição térmica de espécies $\text{RE} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{3+}$, gerando centros ácidos de Brönsted. Esta decomposição ocorre de acordo com a equação 4.4.

A troca iônica resulta numa ocupação dos íons Ca^{2+} e RE^{3+} nas cavidades da zeólita, gerando sítios catiônicos na forma hidratada [72,73]. Como ainda existem cátions Na^+ (residuais) e Ca^{2+} (compensadores de carga), as amostras foram formuladas como $\text{RE}, \text{Ca}/\text{NaY}$.

FIGURA 4.1 - Grau de troca iônica em função da eletronegatividade de terras raras para as zeólitas na forma RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.2 - Grau de troca iônica em função da raio iônico de terras raras para as zeólitas na forma RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.3 - Grau de troca iônica em função da entalpia padrão de hidratação de terras raras para as zeólitas RE,Ca/NaY.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, são observadas relações entre o grau de troca iônica com a eletronegatividade, com o raio iônico, e com a energia de hidratação dos elementos de terras raras. Assim, verificou-se o grau de troca iônica obedece a seguinte ordem: $\text{La} > \text{Eu} > \text{Ce} > \text{Nd} > \text{Gd}$. Com exceção do Eu, a percentagem de troca diminui com a contração lantanídica, e aumenta com a eletronegatividade e a energia de hidratação. O elemento Eu apresenta uma irregularidade particular, que lhe é conferida pela presença de três elétrons na banda de condução 5d/6s. Assim, nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, o Eu apresenta-se de forma discordante. Para o La, como não existem elétrons 4f, não há repulsão intereletrônica, e como consequência, o grau de troca iônica é maior. Para os demais elementos, é observado um efeito eletrostático associado diretamente com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Como o número quântico principal das camadas de valência é constante, foi concluído que a eletronegatividade, bem como o raio iônico e a energia de hidratação, são funções da natureza da coordenação entre os íons RE^{3+} e os ligantes aquo.

4.3 - CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS ZEÓLITAS RE,Ca/NaY.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, mostrando as mudanças estruturais nas amostras da zeólita Y antes e depois da troca iônica por cálcio e terras raras, são apresentados nas figuras 4.4 e 4.5, correspondendo às regiões de 4000 a 3000 cm^{-1} e 1300 a 300 cm^{-1} , respectivamente. A primeira região é relacionada aos grupos hidroxilas estruturais e superficiais, e a segunda corresponde às vibrações das ligações T-O (T = Si ou Al) dos tetraedros externos e internos.

De acordo com os espectros mostrados na figura 4.4, a zeólita NaY (forma original) apresenta apenas uma banda forte a 3550 cm^{-1} , devendo ser atribuída à água de hidratação. Quando a zeólita NaY foi trocada com cálcio e depois por terras raras, foram observadas além desta, outras bandas resolvidas em forma de "ombro" nas regiões de 3500 a 3450 cm^{-1} e de 3300 cm^{-1} .

A região de 4000 a 3300 cm^{-1} caracteriza a presença de grupos OH. O número e frequência dos grupos hidroxilas variam com a natureza do cátion trocado. A banda a 3550 cm^{-1} corresponde ao estiramento T-OH, onde T = Si ou Al. SZYMANSKI e colaboradores [74] observaram que zeólitas desidratadas apresentavam basicamente duas bandas OH em 3500 e 3400 cm^{-1} , e eram acompanhadas de uma banda a 1660 cm^{-1} relativa à deformação vibracional da molécula de água. Esta banda também foi observada em zeólitas Y ultra-estáveis [75-77]. A análise da região de 3600 a 3690 cm^{-1} parece indicar a presença de alumina fora de rede (EFAL).

FIGURA 4.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho (4000 - 1300 cm^{-1}) representativo das zeólitas:
(a) NaY; (b) Ca/NaY e (c) RE,Ca/NaY (RE = La^{3+})

FIGURA 4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho (1300 - 300 cm⁻¹) representativo das zeólitas: (a) NaY; (b) Ca/NaY e (c) RE,Ca/NaY (RE = La³⁺)

EBERLY [78] reportou a inexistência de grupos hidroxilas em zeólitas NaY e CaY após desidratação à temperatura de 427°C. Os tipos de grupos $M-OH^+$ formados em zeólitas CaY são muito sensíveis ao tratamento térmico, e a desidratação forma, possivelmente, espécies do tipo M-O e M-O-M não ácidas [26,79]. A ausência de grupos OH estruturais em zeólitas contendo elementos do grupo IA foi comprovada por WARD [25,80] e UYTTERHOEVEN e colaboradores [81]. Nas zeólitas contendo terras raras, RE,Ca/NaY, as bandas que aparecem com frequências ao redor de 3300 cm^{-1} são provavelmente atribuídas a moléculas de água que se adsorvem nas superfícies e interagem com os cátions RE^{3+} e retículos da zeólita.

Na região de $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, as frequências das bandas de absorção variam sistematicamente com as propriedades do cátion trocado (raio iônico, campo eletrostático, potencial de ionização e potencial eletrostático). EBERLY e KIMBERLIN [82] reportaram que a frequência da banda de absorção em 3500 cm^{-1} em zeólitas RE-Y diminuía com o raio do cátion. RABO e colaboradores [83] afirmaram que isto não ocorria à temperatura ambiente, mas a 200°C. CHRISTNER e colaboradores [62] e ANGEL [84] reportaram que as frequências das bandas em $3650\text{ e }3545\text{ cm}^{-1}$ diminuem com o aumento da afinidade eletrônica do cátion. A frequência aumenta com a diminuição do raio iônico, indicando que para cátions pequenos, a interação T-M.OH é mais forte.

O mecanismo mais aceito para a formação de grupos hidroxilas de terras raras em zeólitas está relacionado com a hidrólise de espécies $[RE^{3+}(H_2O)_n-O-Zeolita]$ para $[RE^{2+}OH]$ e

[H⁺—O—Zeólita], de acordo com o esquema 4.5.

De acordo com o mecanismo mostrado em (4.5), o grupo Si-OH pode ser o principal responsável pelo alargamento da banda redor de 3740 a 3710 cm⁻¹; e o RE.OH²⁺, pela banda em 3520 cm⁻¹. A variação da frequência com o tipo de cátion (Na⁺, Ca²⁺ e RE³⁺) sugere que a banda observada na região de 3500 a 3450 cm⁻¹ corresponde aos grupos OH associados diretamente ao cátion.

Os espectros na região de 1700 a 300 cm⁻¹ (figura 4.5) mostram as mudanças estruturais da zeólita Y após as etapas de troca iônica com cálcio e terras raras. As bandas e atribuições das amostras RE,Ca/NaY (RE = La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺) são dadas na Tabela IV.3.

FLANIGEN e SAND [64] mostraram que o espectro infravermelho na região de 1300 a 300 cm⁻¹ é uma ferramenta importante para indicar mudanças estruturais na armação de uma zeólita. As bandas nesta região são devidas às vibrações T-O (T = Si, Al) sensíveis à estrutura (ligações externas), e vibrações insensíveis à estrutura (ligações internas). As faixas das regiões espectrais são: 1250 a 950 cm⁻¹ (estiramento assimétrico), 950 a 650 cm⁻¹ (estiramento simétrico), 650 a

520 cm^{-1} (anel duplo D6R), 520 a 420 cm^{-1} (deformação angular), e 420 a 300 cm^{-1} (abertura do poro).

Comparando os espectros na figura 4.5, observam-se pequenos deslocamentos de frequências vibracionais quando uma zeólita é comparada com outra. As vibrações dos tetraedros externos, bem como dos anéis de seis membros, e da abertura de poros são sensíveis à estrutura, como indicado por (LE) na Tabela IV.3. As relações entre as propriedades eletrostáticas dos cátions de terras raras leves (La - Gd) e as variações nas frequências, nas regiões de 579 a 572 cm^{-1} (D6R) e de 461 a 456 cm^{-1} (deformação angular T-O), são mostradas graficamente nas figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. Informações complementares sobre os cátions de terras raras normalmente são dados na região do infravermelho longínquo.

TABELA IV.3 -Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho ($1300 - 300 \text{ cm}^{-1}$) para as zeólitas NaY, Ca/NaY e RE,Ca/NaY.

$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					ATRIBUIÇÃO
La/NaY	Ce/NaY	Nd/NaY	Eu/NaY	Gd/NaY	
1134 _{sh}	1142 _{sh}	1139 _{sh}	1147 _{sh}	1150 _{sh}	$\delta_{\text{assim}}^{\text{T-O}}$ (LE)
1021 _{vs}	1035 _{vs}	1024 _{vs}	1019 _{vs}	1031 _{vs}	$\delta_{\text{assim}}^{\text{T-O}}$ (LI)
786 _m	773 _w	777 _m	786 _m	781 _m	$\delta_{\text{sim}}^{\text{T-O}}$ (LE)
713 _m	719 _m	720 _m	718 _m	717 _m	$\delta_{\text{sim}}^{\text{T-O}}$ (LI)
572 _m	577 _m	578 _m	579 _m	577 _m	Anel duplo (LE)
456 _s	458 _s	460 _s	461 _s	459 _s	Deformação T-O angular (LI)
390 _m	395 _{sh}	394 _m	388 _m	394 _m	Abertura de poro (LE)

LE = ligações externas, LI = Ligações internos, T = Si ou Al
vs = muito forte, s = forte, m = médio, w = fraco, sh = ombro

FIGURA 4.6 - Número de onda da banda de absorção em 579 a 572 cm^{-1} (ligações externas no anel duplo hexagonal) em função do potencial eletrostático do cátion de terra rara na zeólita RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.7 - Número de onda da banda de absorção em 461 a 456 cm^{-1} (deformação angular do tetraedro interno T-O) em função do potencial eletrostático do cátion de terra rara na zeólita RE,Ca/NaY.

De acordo com as figuras 4.6 e 4.7, foram observadas pequenas variações nos números de onda com o potencial eletrostático ao longo da série lantanídica. Desta forma ficou evidenciado o efeito polarizante das espécies $RE.OH^{2+}$ nas cavidades da zeólita Y.

A presença de elétrons $4f^n$ no $La(4f^0)$, $Ce(4f^1)$, $Nd(4f^3)$, $Eu(4f^6)$ e $Gd(4f^7)$ provoca mudanças nas frequências vibracionais do anel duplo hexagonal (D6R) e deformações da ligação T-O do tetraedro interno. Para os dois casos, foi observada a seguinte ordem na variação do número de onda com o potencial eletrostático: $La < Ce < Gd < Nd < Eu$. Com exceção do Gd, quanto maior o potencial eletrostático, maior o número de onda. A discordância deste elemento é explicada pela sua alta estabilidade, o que lhe é fortemente conferido pelo semi-preenchido dos orbitais 4f.

4.4 - PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DAS ZEÓLITAS RE,Ca/NaY

Os dados da literatura relativos aos ângulos 2θ , distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0), para a zeólita NaY cristalina [65] são dados na Tabela IV.4.

Os difratogramas da zeólita NaY usada neste trabalho, da trocada com Cálcio, Ca/NaY, e da trocada com terra rara, na forma RE,Ca/NaY ($RE = La^{3+}$), são mostrados na figura 4.8. Os valores relativos aos ângulos de difração (2θ), distâncias interplanares (d) e intensidades relativas das amostras Ca/NaY, La,Ca/NaY, Ce,Ca/NaY, Nd,Ca/NaY, Eu,Ca/NaY e Gd,Ca/NaY, são dados nas Tabelas IV.5, IV.6 e IV.7.

Como pode ser observado na Tabela IV.4, e na figura 4.8, a linha do difratograma de raios-X da zeólita NaY (forma original) próximo à distância interplanar a cerca 14,4 Å (6,14 graus), é resolvida em um singlete, com intensidade relativa máxima ($I/I_0 = 100$). A troca iônica de íons monovalentes por íons di ou trivalentes pode acarretar numa possível diminuição na intensidade relativa desta raia. Neste caso, os difratogramas podem apresentar intensidades relativas máximas em ângulos de difração maiores.

TABELA IV.4 -Dados relativos à difração de raios-X da zeólita
NaY: a) literatura [65]; b) NaY usada neste trabalho

(a)		(b)		
d(Å)	I/I _o	2θ	d(Å)	I/I _o
14,29	100	6,14	14,38	100
8,75	29	10,08	8,77	21
7,46	24	11,82	7,48	18
5,68	44	15,58	5,68	62
4,76	23	18,60	4,77	36
4,38	35	20,26	4,38	59
3,91	12	22,72	3,91	20
3,77	47	23,56	3,77	94
3,57	4	24,88	3,58	10
3,47	9	25,68	3,47	18
3,31	37	26,96	3,31	69
3,22	8	27,68	3,22	19
3,02	16	29,54	3,02	35
2,92	21	30,64	2,92	48
2,86	48	31,30	2,86	96
2,77	20	32,34	2,77	35
2,72	7	32,98	2,71	15
2,64	19	33,98	2,64	32
2,60	11	34,56	2,59	22

FIGURA 4.8 - Difrátogramas de raios-X de zeólitas nas formas:
 (a) NaY; (b) Ca/NaY; e (c) RE,Ca/NaY, RE = La^{3+} .
 (•) Mudança na intensidade devida à troca iônica.

TABELA IV.5 -Dados relativos aos difratogramas de raios-X das zeólitas: a) Ca/NaY, b) La,Ca/NaY.

(a)			(b)		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
6,14	14,38	81	6,14	14,38	47
10,06	8,79	16	10,06	8,77	14
11,84	7,47	10	12,36	7,16	24
15,58	5,68	70	15,56	5,69	77
18,60	4,77	44	18,60	4,77	52
20,28	4,38	48	20,24	4,38	20
22,74	3,91	10	22,68	3,92	15
23,58	3,77	100	23,54	3,78	100
25,70	3,46	24	25,68	3,47	32
26,96	3,31	76	26,94	3,31	71
27,68	3,22	19	27,66	3,22	14
29,54	3,02	26	29,50	3,03	17
30,68	2,91	45	30,62	2,92	34
31,32	2,85	85	31,28	2,86	51
32,36	2,76	39	32,32	2,77	50
33,00	2,71	15	32,96	2,72	16
34,00	2,64	38	33,96	2,64	37
34,58	2,59	22	35,54	2,60	17

TABELA IV.6 -Dados relativos aos difratogramas de raios-X das zeólitas: a) Ce,Ca/NaY, b) Nd,Ca/NaY.

(a)			(b)		
2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o
6,12	14,43	93	6,10	14,48	69
-	-	-	-	-	-
-	-	-	12,32	7,18	21
15,56	5,69	21	15,54	5,69	52
18,60	4,77	24	18,54	4,78	41
20,28	4,38	28	20,22	4,39	23
21,50	4,13	27	-	-	-
23,54	3,77	100	23,50	3,78	100
25,66	3,47	18	25,64	3,47	28
26,94	3,31	42	26,90	3,31	63
27,66	3,22	21	27,62	3,23	15
-	-	-	29,50	3,03	19
30,62	2,92	39	30,60	2,92	36
31,28	2,86	34	31,24	2,86	49
32,34	2,77	23	32,30	2,77	43
32,96	2,72	24	32,90	2,72	19
33,98	2,64	21	33,94	2,64	38
34,56	2,59	21	35,48	2,53	15

TABELA IV.7 -Dados relativos aos difratogramas de raios-X das zeólitas: a) Eu,Ca/NaY, b) Gd,Ca/NaY.

(a)			(b)		
2 θ	d(Å)	I/I _o	2 θ	d(Å)	I/I _o
6,16	14,34	48	6,14	14,38	77
-	-	-	-	-	-
12,36	7,16	26	-	-	-
15,60	5,68	76	15,58	5,68	36
18,62	4,76	55	18,62	4,76	36
20,32	4,37	23	20,26	4,38	29
-	-	-	21,54	4,12	23
23,58	3,77	100	23,56	3,77	100
25,72	3,46	33	25,70	3,46	26
26,98	3,30	64	26,94	3,31	56
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
30,68	2,91	38	30,66	2,91	38
31,30	2,86	52	31,30	2,86	44
32,38	2,76	48	32,34	2,77	35
32,98	2,71	19	33,00	2,71	24
34,00	2,64	39	34,00	2,64	29
34,60	2,59	18	34,60	2,59	24

Os difratogramas de raios-X para as amostras contendo cátions diferentes de terras raras (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}), apresentam raias bem definidas, na faixa de 3 a 40 graus, características da zeólita tipo Y. Comparando-se os difratogramas das amostras não modificadas e modificadas por terras raras, observa-se que ocorre uma variação em algumas intensidades relativas e distâncias interplanares após as etapas de troca iônica e tratamento térmico. Isto evidencia que os cátions RE^{3+} foram trocados ionicamente, e localizam-se em sítios bem definidos na estrutura da zeólita (cavidade sodalita e supercavidade).

De acordo com as Tabelas IV.5, IV.6 e IV.7, foi observado que o raia em 14,43 Å é característica de todas as amostras da zeólita RE,Ca/NaY, enquanto que apenas na zeólita La,Ca/NaY é observada uma raia a 10,06 graus (8,77 Å). Após a primeira etapa de troca iônica, aparece um pico em 11,84 graus (7,47 Å). Na etapa de troca iônica por terra rara, provavelmente ocorre um aumento no ângulo de difração para cerca de 12,30 graus (7,16 Å) acarretando uma diminuição na distância interplanar em cerca de 0,3 Å. Este pico foi observado nas zeólitas La,Ca/NaY, Nd,Ca/NaY e Eu,Ca/NaY.

Na região de 15,58 e 18,60 graus (5,68 e 4,77 Å, respectivamente), ocorrem picos em todas as amostras modificadas ou não, sendo característicos da estrutura zeolítica. Para zeólitas na forma RE,Ca/NaY, a intensidade do pico em 5,68 Å diminuiu na ordem: $\text{La} > \text{Eu} > \text{Nd} > \text{Gd} > \text{Ce}$. Esta ordem de intensidade para os cátions de terras raras foi invertida para o primeiro pico que aparece no difratograma, a 14,4 Å.

Os picos em 20,3 (4,4 Å), em 23,55 (3,77 Å) e em 31,30 graus (2,86 Å) foram observados em todos os difratogramas das amostras (não modificada e trocadas ionicamente), sendo característicos da estrutura zeolítica. O pico em 20,3 graus evidencia a troca iônica parcial de terras raras na zeólita. As amostras na forma RE,Ca/NaY apresentam intensidade relativa máxima em cerca de 23,55 graus. A intensidade do pico em 31,30 graus diminui para as terras raras na ordem: Eu > La > Nd > Gd > Ce.

As relações entre as mudanças nas intensidades relativas (I/I_0) das raias de difração nas distâncias interplanares de 14,38, 5,68 e 2,86 Å, e as propriedades do "bulk" das amostras (razão AlO_2/RE^{3+}), são ilustradas graficamente nas figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

O desaparecimento de alguns picos nos difratogramas de raios-X, ou diminuição das suas intensidades relativas, são fatores responsáveis pela alteração das propriedades características das zeólitas. A figura 4.8 ilustra uma mudança nas intensidades relativas de raios-X, quando a zeólita é modificada por íons de terras raras. Não foram observadas correlações diretas entre as intensidades relativas dos picos de raios-X, nas distâncias interplanares de 14,38, 5,68 e 2,86 Å, com as propriedades características dos elementos de terras raras. Entretanto, é interessante observar que as intensidades relativas nas distâncias interplanares de 14,38 e 5,68 Å são indicativas de pelo menos qual catalisador é mais reativo e qual é mais seletivo, respectivamente.

FIGURA 4.9 - Intensidade relativa de raios de difração em função de distancias interplanares para zeólitas RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.10 - Intensidade relativa de raios de difração em função da razão (AlO₂/RE³⁺) para zeólitas RE,Ca/NaY.

4.5 - MICROSSIMETRIA DO ÍON EURÓPIO NA ZEÓLITA Eu,Ca/NaY

Através de medidas por espectroscopia eletrônica de emissão do íon Eu^{3+} , foi investigado o sítio de simetria que o cátion-hidroxila de európio, Eu.OH^{2+} , ocupa nas cavidades da zeólita tipo Y. O espectro de luminescência é mostrado na figura 4.11. Os comprimentos de onda correspondentes às transições observadas no espectro, são dados na Tabela IV.8.

O espectro de emissão da zeólita Eu,Ca/NaY mostra especificamente três bandas principais, a 579, 592 e 614,5 nm (de acordo com a figura 4.11). A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sugere a ausência de um centro de inversão. Os valores das intensidades relativas integradas das bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, equivaleram a 0,06, 1,70 e 1,82, respectivamente, onde a razão das intensidades relativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM) é praticamente igual a 1.

A intensidade elevada da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugere um pequeno desvio da simetria em relação à operação de inversão para o íon Európio na zeólita. De acordo com BLASSE e colaboradores [85], para alguns óxidos mistos suportados, se a razão de intensidade entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ for igual a 1, o sítio de simetria do íon Eu^{3+} estaria classificado no grupo pontual D_{3d} distorcido. Quanto maior for esta razão de intensidade, tanto maior será o desvio da simetria relacionada à operação de inversão [86]. Assim, devido à presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ no espectro, foi sugerido que o íon Eu^{3+} estaria

ancorado na zeólita Ca/NaY numa simetria D_{3d} distorcida para C_{3v} .

Qualitativamente, os resultados obtidos confirmam o princípio da teoria das intensidades relativas de emissão dos íons de terras raras em matrizes de óxidos inorgânicos. Na presença de um centro de inversão, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ não ocorreria, exceto para transições vibrônicas fracas [85]. Com este desvio da simetria de inversão, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (permitida por dipolo elétrico) aumenta.

FIGURA 4.11 - Espectro de emissão do íon Eu^{3+} na zeólita Eu,Ca/NaY , na região de 540 a 730 nm, sob excitação no ultravioleta (396 nm), à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

TABELA IV.8 -Dados relativos às transições $D \rightarrow F$ do espectro de emissão do Európio, na zeólita Eu,Ca/NaY.

TRANSIÇÃO ELETRÔNICA	λ (nm)	
	TEÓRICO [37]	EXPERIMENTAL
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	555	554,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	578-582	579
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	588-596	590 592,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-620	614,5 617
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	650
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687-703	688 694,5 699

No caso específico de zeólitas, os ânions de oxigênio dos tetraédros $[\text{AlO}_4]^-$ podem ser polarizados pela radiação aplicada, resultando num gradiente de campo elétrico através do íon de terra rara. Na zeólita tipo Y, os átomos de oxigênio terminais ligados aos anéis de doze membros (supercavidade) diferem dos oxigênios terminais ligados aos anéis de seis membros; portanto, a distorção do centro de simetria do íon európio é esperada, com uma provável contribuição à intensidade de transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (permitida por dipolo elétrico) em decorrência deste mecanismo.

4.6 - ACIDEZ TOTAL E FORÇA ÁCIDA RELATIVA

A adsorção de bases tem sido usada por diversos autores para caracterização das propriedades ácidas de zeólitas [87-90]. Os procedimentos experimentais geralmente incluem termodesorção com programação da temperatura [89-91]. Neste trabalho, os dados obtidos via termogravimetria (TG) combinados com calorimetria exploratória diferencial (DSC), forneceram a acidez total, expressa em centros ácidos por grama de catalisador (CA/g), e a força ácida relativa, expressa em energia por grama (J/g), ou energia por centro ácido (J/CA).

As curvas TG/DTG mostrando a dessorção de n-butilamina da zeólita RE,Ca/NaY (RE = La³⁺) são apresentadas na figura 4.12. A curva TG fornece a perda de peso da amostra saturada com base, enquanto que a DTG mostra as faixas de temperaturas onde ocorrem as dessorções e/ou degradações da base.

A programação isotérmica utilizada (95°C por 30 min.) foi realizada para a remoção de moléculas de água e ar adsorvidas durante a exposição da amostra à atmosfera. Entre 95 e 266°C, existem dois picos que não foram resolvidos completamente (sobrepostos). O primeiro está relacionado com moléculas de n-butilamina fisissorvidas na zeólita. O segundo evidencia que houve quimissorção de base nos centros ácidos de pequena força. Este efeito foi observado para todas as amostras. A partir desta temperatura, especificamente na faixa de 266 a 427°C, ocorre a decomposição da n-butilamina para formação de buteno e amônia.

FIGURA 4.12 - Curvas TG e DTG representativo da zeólita RE,Ca/NaY (RE = La^{3+}) adsorvida com n-butilamina, mostrando as perdas de peso nas respectivas faixas de temperatura correspondentes aos diferentes sítios ácidos.

A possibilidade de decomposição da n-butilamina foi considerada para todas as amostras RE,Ca/NaY. Os produtos desta reação são formados de acordo com a degradação de Hoffmann [92,93], segundo a equação 4.6.

Este mecanismo também foi verificado para a decomposição de n-butilamina sobre sílica-alumina [94].

Sobre catalisadores ácidos, aminas primárias podem ser convertidas em diaminas, a temperaturas elevadas. Na figura 4.12, foi observado um pico na curva DTG, na faixa de temperatura de 427 a 698°C. Este pico pode ser atribuído a decomposição de aminas di-substituídas, cuja formação pode ser atribuída à reação entre a amina primária (n-butilamina) e a amina protonada, de acordo com a equação 4.7.

onde R é o radical ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), e Z é o retículo da zeólita.

A formação de buteno e amônia (eq. 4.6) e diamina (eq. 4.7) tem sido comprovada por RMN do ^{13}C [95], espectroscopia na

região do infravermelho [96] e espectrometria de massa [97,98] Assim, foi sugerido que a formação de diaminas ocorre no "bulk" dos sítios ácidos das zeólitas RE,Ca/NaY.

Os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas (TG/DTG) relativos à remoção de n-butilamina, são sumarizados na Tabela IV.9. Nesta, são descritas três faixas de temperaturas onde ocorrem perdas de massa: de 95 a 260°C (fisissorção e sítios ácidos fracos), de 260 a 430°C (sítios ácidos médios) e de 430 a 700°C (sítios ácidos fortes). Foi assumido que uma molécula de n-butilamina adsorve em um centro ácido. Assim, os valores tabelados abaixo representam o número de centros ácidos por grama de catalisador (CA/g). Este valor foi correspondente à acidez total nas amostras.

As relações entre a acidez total e o tipo específico de terra rara, e a razão carga/raio, são mostrados graficamente nas figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. Sabendo-se que a fisissorção não é um processo seletivo, e pelo fato do primeiro pico no TG (95 a 260°C) corresponder à fisissorção e sítios ácidos de pequena força, não foram observadas correlações diretas entre a perda de peso total (na faixa de 95 a 699°C) com as propriedades dos elementos de terras raras. Portanto, tomando-se como a acidez total como a perda de peso a partir de 260°C até cerca de 700°C, (somatória dos sítios médios e fortes), observa-se que, com exceção do Eu, que apresenta elétrons na banda de condução 5d/6s, a densidade dos sítios ácidos (CA/g) aumenta com a razão carga/raio, ou seja, diminui com a contração lantanídica, ou de forma que $La < Ce < Nd < Gd$.

TABELA IV.9 -Dados de análises termogravimétricas de zeólitas RE,Ca/NaY adsorvidas com n-butilamina.

ZEÓLITA RE,Ca/NaY	CENTROS ÁCIDOS POR GRAMA, (CA/g) x 10 ²⁰			
	95-260°C	260-430°C	430-700°C	ACIDEZ*
La,Ca/NaY	5,8	3,2	4,2	7,4
Ce,Ca/NaY	3,7	4,2	5,9	10,1
Nd,Ca/NaY	5,4	3,2	7,8	11,0
Eu,Ca/NaY	4,1	3,1	7,5	10,6
Gd,Ca/NaY	4,3	3,5	7,7	11,2

95 a 260°C : adsorção física e sítios ácidos fracos;

260 a 430°C : sítios ácidos médios;

430 a 700°C : sítios ácidos fortes.

* Os valores correspondem à somatória dos sítios ácidos médios e fortes.

FIGURA 4.13 - Acidez total (centros ácidos fracos, médios e fortes) em função do tipo específico de terra rara.

FIGURA 4.14 -Acidez total das zeólitas RE,Ca/NaY, em função da razão carga/raio.

O perfil geral da curva DSC das zeólitas RE,Ca/NaY mostrando as exotermas relativas às distribuições dos centros ácidos é ilustrada na figura 4.15. Os resultados obtidos mostram claramente que as amostras apresentam três faixas de temperaturas distintas para a remoção da base adsorvida. A primeira faixa aponta a dessorção de n-butilamina quimissorvida nos centros ácidos fracos, enquanto que a segunda e a terceira, estão associadas com a degradação da n-butilamina quimissorvida nos centros ácidos de força moderada e forte, respectivamente. Sugere-se que as entalpias e energias de ativação referentes aos processos de degradação da n-butilamina são diretamente proporcionais à força dos centros ácidos, em cada faixa de temperatura.

As curvas mostrando as exotermas de dessorção e degradação de base, bem como o tempo de conversão em função da temperatura, e o $\ln$ da constante de velocidade em função do inverso da temperatura, são apresentados nas figuras: 4.15, 4.16, 4.17 (sítios ácidos fracos), 4.18, 4.19, 4.20 (sítios ácidos moderados) e 4.21, 4.22, 4.23 (sítios ácidos fortes).

FIGURA 4.15 - Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce^{3+}) adsorvida com n-butilamina, destacando a primeira exoterma (sítios ácidos fracos).

FIGURA 4.16 - Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção de n-butilamina, relativo à primeira exoterma (sítios ácidos fracos)

FIGURA 4.17 - Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos fracos (primeira exoterma).

FIGURA 4.18 - Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce^{3+}) adsorvida com n-butilamina, destacando a segunda exoterma (sítios ácidos médios).

FIGURA 4.19 - Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção de n-butilamina, relativo à segunda exoterma (sítios ácidos médios).

FIGURA 4.20 - Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos médios (segunda exoterma).

FIGURA 4.21 - Curva DSC, para a zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce^{3+}) adsorvida com n-butilamina, destacando a terceira exoterma (sítios ácidos fortes).

FIGURA 4.22 - Tempo de conversão versus temperatura, a diferentes taxas de remoção de n-butilamina, relativo à terceira exoterma (sítios ácidos fortes).

FIGURA 4.23 - Gráfico de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação, relativa à remoção de n-butilamina dos sítios ácidos fortes (terceira exoterma).

As curvas do tempo de conversão em função da temperatura para as taxas de remoção de 10, 25, 50, 75 e 90% mostram o processo de dessorção e degradação de n-butilamina nos diferentes sítios ácidos (figuras 4.16, 4.19 e 4.22). A partir do gráfico $\ln k(T)$ em função do inverso da temperatura ($1/K$), obtém-se uma reta (figuras 4.17, 4.20 e 4.23), evidenciando que o modelo cinético empregado pode ser aplicado satisfatoriamente para avaliação da força ácida relativa de sólidos ácidos.

Os parâmetros cinéticos para cada exoterma, relacionados à remoção de n-butilamina dos centros ácidos de forças variadas, na zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce^{3+}), são sumarizados na Tabela IV.10.

TABELA IV.10 -Parâmetros cinéticos relativos à dessorção de n-butilamina dos sítios ácidos fracos, médios e fortes, na zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce³⁺).

DADOS RELATIVOS AO PROCESSO DE DESSORÇÃO	CENTROS ÁCIDOS		
	FRACOS	MÉDIOS	FORTES
Faixa de Temperatura (°C)	120-260	260-470	470-620
Temperatura Máxima (°C)	213	362	575
Ordem Global aproximada	1	2	1
Energia de Ativação (kJ/mol)	90	118	221
Calor Reação aproximado (J/g)	73	378	464

A partir dos valores de acidez total (Tabela IV.9), dados em CA/g, e dos calores de reação, dados em J/g (Tabela IV.10), foi possível obter as energias totais relativas envolvidas nos sítios ácidos dos catalisadores, pela simples razão entre o calor total de reação e a acidez total. Os valores calculados são dados em Joules por Centro Ácido (J/CA), e fornecem uma estimativa da força ácida relativa das amostras. Estes são apresentados na Tabela IV.11. Foi verificado experimentalmente que, para as amostras da zeólita RE,Ca/NaY, os calores médios de dessorção para os sítios ácidos fracos (primeira exoterma), foi na faixa de 70 a 75 J/g; para os médios (segunda exoterma), foi na faixa de 370 a 380 J/g, e para os sítios fortes (terceira exoterma), estiveram na faixa de 455 a 470 J/g. Pela impossibilidade da repetição das medidas de DSC para determinação dos parâmetros cinéticos de força ácida para as amostras, foi tomado um valor médio aproximado, de 840 J/g, que corresponde ao calor envolvido na remoção de amina dos sítios ácidos médios e fortes.

TABELA IV.11 - Força ácida relativa total das zeólitas RE,Ca/NaY.

AMOSTRA RE,Ca/NaY	FORÇA ÁCIDA RELATIVA TOTAL *
	$(J / CA) \times 10^{-19}$
La,Ca/NaY	11,2
Ce,Ca/NaY	8,3
Nd,Ca/NaY	7,6
Eu,Ca/NaY	7,9
Gd,Ca/NaY	7,5

(*) O valor utilizado do calor de reação (840 J/g) corresponde a um valor aproximado para remoção de amina dos sítios ácidos médios e fortes.

As influências das propriedades eletrostáticas (razão carga/raio) e da eletronegatividade dos elementos de terras raras (La, Ce, Nd, Eu e Gd), na mudança da força ácida relativa das zeólitas na forma RE,Ca/NaY, são mostradas graficamente nas figuras 4.24 e 4.25, respectivamente. Pelo mesmo motivo observado nas análises via TG, só foram consideradas as exotermas em temperaturas superiores a 260°C. Desta forma, é observado que a força ácida relativa é inversamente proporcional ao número de total sítios ácidos médios e fortes. Com exceção do Eu, a força ácida relativa diminui com o aumento da razão carga/raio e da eletronegatividade. pode estar relacionado com a localização dos elementos de terras raras nos sítios estruturais da zeólita, ou seja, uma maior parte dos elementos RE podem estar na supercavidade ou na cavidade sodalita. Quanto maior o elemento, menor a tendência à coordenação com ligantes aquo; consequentemente, o complexo total será menor. Assim, no início da série lantanídica, é esperado que a migração dos complexos aquosos seja preferencialmente para as cavidades menores (tipo β), e devida às propriedades eletrostáticas dos lantanídeos, a força ácida será maior no início da série, e diminuirá com a contração lantanídica, como observado experimentalmente.

FIGURA 4.24 -Força ácida relativa (J/CA) em função da razão carga/raio de íons RE^{3+} em zeólitas RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.25 -Força ácida relativa (J/CA) em função da eletro-negatividade de íons RE^{3+} em zeólitas RE,Ca/NaY.

4.7 - NATUREZA DOS CENTROS ÁCIDOS DE BRÖNSTED E LEWIS

Através de medidas espectroscópicas por FT-IR para determinação da natureza dos centros ácidos de Brönsted e Lewis, da zeólita RE,Ca/NaY, foi possível obter informações quanto a natureza da adsorção: física ou química por ponte de hidrogênio, sobre os grupos hidroxilas superficiais, adsorção química sobre sítios de Lewis (aprotônicos), e adsorção sobre sítios de Brönsted (protônicos).

O espectro de absorção na região do infravermelho (região de 1800 a 1300 cm^{-1}) da piridina fortemente quimissorvida nos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis nas pastilhas auto-suportadas do material, contém bandas intensas que podem ser isoladas para medidas qualitativas e quantitativas. Por esta razão, a piridina tem sido largamente utilizada como molécula-sonda para estudos desta natureza [47,62,67,68].

Para a zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce^{3+}), o espectro FT-IR (1800 - 1300 cm^{-1}) da piridina quimissorvida nos centros ácidos, mostrando a distinção entre os sítios de Brönsted e os de Lewis, é ilustrado na figura 4.26. As atribuições das bandas feitas para o espectro são dadas na Tabela IV.12.

FIGURA 4.26 - Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da piridina adsorvida seletivamente nos centros ácidos de Brönsted e de Lewis na zeólita RE,Ca/NaY. (----) representa a zeólita antes da adsorção da base; (—) representa a zeólita quimissorvida com piridina, [piridina.RE,Ca/NaY]. (RE = Ce³⁺).

TABELA IV.12 -Atribuições das bandas vibracionais feitas para o espectro na região do infravermelho da piridina adsorvida nos centros ácidos de Brönsted e Lewis [62] na zeólita RE,Ca/NaY (RE = Ce³⁺).

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	SÍTIO DE ADSORÇÃO	ATRIBUIÇÃO
1632	H ⁺	- Deformação T(O-H) da estrutura zeolítica. Modo de vibração (8a) da piridina.
1549	H ⁺ (AB)	- Vibração CC(N) da piridina no sítio ácido de Brönsted. Modo de vibração (19b) do anel da piridina. Esta vibração é utilizada para medidas quantitativas.
1489	H ⁺ , T-OH (AB) (AL)	- Vibração CC(N) da piridina nos sítios ácidos de Lewis e Brönsted. Modo de vibração (19a) do anel da piridina. Uma forte intensidade indica a presença do íon piridinium, HPy ⁺ .
1443	(AL) RE(OH) ²⁺	- Vibração CC(N) da piridina nos sítios ácidos de Lewis. Modo de vibração (19b) do anel da piridina. Esta vibração é utilizada para medidas quantitativas.

AB = Sítio ácido de Brönsted

AL = Sítio ácido de Lewis

Os espectros de compostos heteroaromáticos, como no caso da piridina, resultam dos mesmos modos vibracionais observados para os aromáticos [99]. A interação de hidrocarbonetos aromáticos com alguns compostos inorgânicos muda a intensidade de determinadas bandas de absorção no infravermelho [100]. A piridina mostra especificamente as vibrações CC(N), CH e NH do anel aromático, observadas na região do infravermelho. As bandas e as intensidades relativas dependem da natureza dos substituintes [101]. A presença do nitrogênio básico da piridina [102] favorece a reação de substituição eletrofílica com a próton (ácido de Brønsted), resultando na formação do íon piridínio. Este íon absorve no infravermelho em regiões diferentes da piridina coordenada com os sítios ácidos de Lewis.

A presença do sítio ácido de Brønsted (AB) na zeólita RE,Ca/NaY foi observada na região de aproximadamente 1549 cm^{-1} . Uma característica da piridina é a presença de um par de elétrons isolado no átomo de nitrogênio, situado no plano do anel. Os orbitais π -moleculares da piridina são distorcidos pela eletronegatividade do nitrogênio, e provocam os estiramentos C-C e C-N, absorvendo na região de 1489 cm^{-1} (AB + AL). A presença do centro ácido de Lewis (AL) foi confirmada pela presença da banda de absorção em 1443 cm^{-1} (piridina coordenada com sítios AL). Estes resultados mostram que a acidez da zeólita RE,Ca/NaY é heterogênea.

Para determinação semi-quantitativa dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, foram calculadas as densidades ópticas correspondentes às frequências em 1549 cm^{-1} (AB) e em 1443 cm^{-1}

(AL). O valor relativo à razão das densidades ópticas entre (AB) e (AL) foi cerca de 1,36. Este valor indica de forma qualitativa ou semi-quantitativa que, em zeólitas RE,Ca/NaY, a concentração dos sítios protônicos (AB) é maior que aprotônicos (AL), indicando que estes materiais podem ser utilizados como catalisadores em reações que necessitem de força ácida relativamente elevada para se processarem, como por exemplo: isomerização de olefinas (1-butenos, cis- e trans-2-butenos), alquilação de aromáticos (benzeno com etileno, benzeno com propileno, tolueno com metanol), isomerização de alquilaromáticos (o-, m- e p-xileno), desproporcionamento de alquilaromático (tolueno), isomerização de parafinas (n-octano) e craqueamento de parafinas.

Por questões tecnológicas e pelas condições de trabalho (reação em microrreator de batelada em escala laboratório), a alquilação de aromático (benzeno) com olefina de cadeia linear elevada (1-dodeceno), foi escolhida como reação química modelo. A apresentação e discussão dos resultados da atividade catalítica e seletividade das zeólitas RE,Ca/NaY (RE = La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+}) para esta reação, são detalhados no item 4.8.

4.8 - REATIVIDADE CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS RE,Ca/NaY

4.8.1 - Análise dos produtos por GC-MS

Para análise dos produtos por GC-MS, a coluna foi mantida isotermicamente a uma temperatura de 100°C por 1 min., sob fluxo de gás de arraste (He). Utilizando a programação desta isoterma, a fração do benzeno não reagida foi vaporizada e arrastada, não sendo levado em consideração para efeito de análise quantitativa. Portanto, a olefina (1-dodeceno) é o reagente limitante. O modelo do equipamento de GC-MS, bem como o tipo da coluna cromatográfica foram citados no item 3.10.4.

O espectro de massa relativo ao composto 1-dodeceno, é mostrado na figura 4.27.

FIGURA 4.27 - Espectro de massa da olefina linear 1-dodeceno.

fórmula química: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$

(Massa/carga = 168)

Um esquema mostrando os principais fragmentos e as massas relativas ao 1-dodeceno são mostrados abaixo:

Os espectros de massa relativos aos produtos monoalquilados, LAB 6-, 5-, 4-, 3- e 2-fenil-dodecano, obtidos na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno, são mostrados nas figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32, respectivamente.

FIGURA 4.28 - Espectro de massa do LAB 6-fenil-dodecano.

Principais fragmentos: m/z 161; m/z 105 e m/z 91

Pico base: m/z 91; Abundância: m/z 105 < m/z 91.

Fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

FIGURA 4.29 - Espectro de massa do LAB 5-fenil-dodecano

Principais fragmentos: m/Z 147; m/Z 105 e m/Z 91

Pico base: m/Z 91; Abundância: m/Z 105 < m/Z 91

Fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$

FIGURA 4.30 - Espectro de massa do LAB 4-fenil-dodecano.

Principais fragmentos: m/z 133, m/z 105 e m/z 91

Pico base: m/z 91; Abundância: m/z 105 < m/z 91

Fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

FIGURA 4.31 - Espectro de massa do LAB 3-fenil-dodecano.

Principais fragmentos: m/Z 119; m/Z 105 e m/Z 91

Pico base: m/Z 91; Abundância: m/Z 105 < m/Z 91

Fórmula química: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$

FIGURA 4.32 - Espectro de massa do LAB 2-fenil-dodecano.

Principal fragmento: m/Z 105

Pico base: m/Z 105; Abundância: m/Z 105 >> m/Z 91

Fórmula química: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$

Como pode ser observado nos espectros de massa, correspondentes aos compostos de alquilbenzeno linear (LAB), ocorre um fragmento cujo valor m/Z equivale a 91. Este fragmento indica a presença do íon tropílico, $C_7H_7^{+}$. Quando o fragmento (m/Z 91) é maior do que o (m/Z 105), com abundância de (m/Z 91) = 100, o benzeno está ligado em carbono C3, C4, C5 ou C6 da cadeia linear. Portanto, quando a abundância do fragmento (m/Z 105) = 100, e a do (m/Z 91) é menor que (m/Z 105), o benzeno está ligado no carbono C2 da cadeia linear do produto monoalquilado.

4.8.2 - Atividade Catalítica da Zeólita La,Ca/NaY

Os cromatogramas dos produtos da reação de alquilação são mostrados nas figuras 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37, correspondendo aos tempos de reação de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, respectivamente.

De acordo com a interpretação dos cromatogramas, a reação de alquilação com 1-dodeceno ocorre nos primeiros 15 minutos. Nos 30 minutos seguintes, há um aumento na conversão percentual, e o alquilbenzeno linear formado em maior quantidade foi o 2-fenil-dodecano. Em 60 minutos de reação, o pico cromatográfico (tempo de retenção = 9,38 min.), de acordo com a figura 4.36, foi atribuído ao LAB 6-fenil-dodecano, formado provavelmente, pelo ataque eletrofílico de uma molécula de benzeno ao íon carbênio $C_{12}H_{24}^{+}$, com o carbono "6" deficiente. Em 90 minutos de reação, há um aumento no percentual de conversão dos

monoalquilados, com subsequente diminuição da isomerização da olefina. De acordo com os cromatogramas, os produtos permaneceram os mesmos até 120 minutos, quando o sistema reacional foi interrompido.

Os parâmetros de atividade catalítica, tais como percentual de conversão, composição dos produtos, seletividade e taxa média de reação da amostra são dados na Tabela IV.13. Os gráficos relativos a estes parâmetros em função do tempo de reação, são mostrados nas figuras 4.38, 4.39 e 4.40.

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.33 - Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T = 80°C; t = 15 min. de reação).

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.34 - Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T = 80°C; t = 30 min. de reação).

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.35 - Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T = 80°C; t = 60 min. de reação).

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.36 - Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T = 80°C; t = 90 min. de reação).

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.37 - Cromatograma dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita La,Ca/NaY. (T = 80°C; t = 120 min. de reação).

TABELA IV.13 -Dados relativos a atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T = 80°C).

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
TEMPO DE REAÇÃO (min.)	15	30	60	90	120
COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS (mmol)					
- DODECENOS					
1-dodeceno	6,20	5,34	4,97	4,47	4,66
Isômeros de dodeceno	2,74	3,22	3,29	3,35	2,98
- ALQUIL BENZENOS LINEARES					
6-, 5-fenil-dodecano	0,28	0,35	0,45	0,47	0,62
4-fenil-dodecano	0,28	0,35	0,40	0,40	0,43
3-fenil-dodecano	0,48	0,59	0,68	0,74	0,71
2-fenil-dodecano	1,52	1,67	1,71	2,02	2,10
CONVERSÃO (%)	22,3	25,6	28,2	32,0	33,6
SELETIVIDADE (%) A 2-FENIL-DODECANO NOS ALQUILADOS	59,4	56,8	52,8	54,9	54,4
TAXA MÉDIA DE REAÇÃO (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	34,1	19,7	10,8	8,1	6,4

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = \frac{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}}{N_{\text{Dodecenos}(i)}} \times 100$$

$$\text{SELETIVIDADE (\%)} = \frac{N_{(2\text{-fenil-dodecano})}}{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}} \times 100$$

FIGURA 4.38 - Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação sobre a zeólita La,Ca/NaY.

FIGURA 4.39 - Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita La,Ca/NaY.

FIGURA 4.40 - Atividade catalítica da zeólita La,Ca/NaY para formação de monoalquilados.

4.8.3 - Atividade Catalítica da Zeólita Ce,Ca/NaY

A zeólita Ce,Ca/NaY mostrou uma conversão inferior à da zeólita contendo lantânio; sendo portanto, mais seletiva para a formação do alquil benzeno linear 2-fenil-dodecano. Um cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno é mostrado na figura 4.41

A composição dos produtos, bem como a conversão, a seletividade para formação do LAB 2-fenil-dodecano nos produtos alquilados, e a taxa média de reação da amostra, expressa em ($\text{mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$), são dados na Tabela IV.14.

Os gráficos relativos à composição dos produtos, seletividade e taxa média de reação da zeólita Ce,Ca/NaY, são mostrados nas figuras 4.42, 4.43 e 4.44, respectivamente.

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.41 - Cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Ce,Ca/NaY. ($T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 120 \text{ min.}$)

TABELA IV.14 -Dados relativos a atividade catalítica da zeólita Ce,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T = 80°C).

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
TEMPO DE REAÇÃO (min.)	15	30	60	90	120
COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS (mmol)					
- DODECENOS					
1-dodeceno	9,10	7,68	6,58	6,41	6,29
Isômeros de dodeceno	1,57	2,43	3,24	3,12	3,38
- ALQUIL BENZENOS LINEARES					
6-, 5-fenil-dodecano	-	0,06	0,08	0,12	0,10
4-fenil-dodecano	0,03	0,08	0,10	0,14	0,12
3-fenil-dodecano	0,09	0,23	0,28	0,31	0,31
2-fenil-dodecano	0,51	1,02	1,22	1,41	1,30
CONVERSÃO (%)	5,5	12,1	14,6	17,1	15,9
SELETIVIDADE (%) A 2-FENIL DODECANO NOS ALQUILADOS					
	80,9	73,4	72,6	71,6	71,0
TAXA MÉDIA DE REAÇÃO (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)					
	8,4	9,3	5,6	4,4	3,1

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = \frac{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}}{N_{\text{Dodecenos}(i)}} \times 100$$

$$\text{SELETIVIDADE (\%)} = \frac{N_{(2\text{-fenil-dodecano})}}{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}} \times 100$$

FIGURA 4.42 - Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação, sobre a zeólita Ce,Ca/NaY.

FIGURA 4.43 - Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Ce,Ca/NaY.

FIGURA 4.44 - Atividade catalítica da zeólita Ce,Ca/NaY para formação de monoalquilados.

4.8.4 - Atividade Catalítica da Zeólita Nd,Ca/NaY

A zeólita Nd,Ca/NaY apresentou uma conversão inferior à da zeólita contendo Lantânio, e semelhante à zeólita Ce,Ca/NaY. A seletividade para formação de LAB 2-fenil-dodecano foi em torno de 65 %, sendo portanto, menos seletiva do que a zeólita Ce,Ca/NaY. O cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Nd,Ca/NaY é mostrado na figura 4.45.

A composição dos produtos, bem como a conversão, a seletividade para formação do LAB 2-fenil-dodecano nos produtos alquilados, e a taxa média de reação da amostra, expressa em ($\text{mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$), estão dados na Tabela IV.15.

Os gráficos relativos à composição dos produtos, seletividade e taxa média de reação da zeólita Nd,Ca/NaY, são mostrados nas figuras 4.46, 4.47 e 4.48, respectivamente.

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.45 - Cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Nd,Ca/NaY. ($T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 120$ min.).

TABELA IV.15 -Dados relativos a atividade catalítica da zeólita Nd,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T = 80°C).

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
TEMPO DE REAÇÃO (min.)	15	30	60	90	120
COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS (mmol)					
- DOCECENOS					
1-dodeceno	7,81	7,42	6,84	6,91	6,20
Isômeros de dodeceno	2,30	2,59	2,93	3,05	3,34
- ALQUIL BENZENOS LINEARES					
6-, 5-fenil-dodecano	0,14	0,14	0,15	0,14	0,18
4-fenil-dodecano	0,12	0,12	0,16	0,14	0,16
3-fenil-dodecano	0,14	0,15	0,30	0,26	0,35
2-fenil-dodecano	0,90	0,99	1,12	1,01	1,28
CONVERSÃO (%)	12,1	13,0	15,0	13,4	17,0
SELETIVIDADE (%) A 2-FENIL-DODECANO NOS ALQUILADOS	64,7	66,4	64,7	64,9	65,3
TAXA MÉDIA DE REAÇÃO (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	18,7	10,0	5,8	3,1	3,2

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = \frac{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}}{N_{\text{Dodecenos}(i)}} \times 100$$

$$\text{SELETIVIDADE (\%)} = \frac{N_{(2\text{-fenil-dodecano})}}{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}} \times 100$$

FIGURA 4.46 - Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação, sobre a zeólita Nd,Ca/NaY.

FIGURA 4.47 - Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Nd,Ca/NaY.

FIGURA 4.48 - Atividade catalítica da zeólita Nd,Ca/NaY para formação de monoalquilados.

4.8.5 - Atividade Catalítica da Zeólita Gd,Ca/NaY

A zeólita Gd,Ca/NaY foi a menos ativa, em relação às amostras contendo lantânio, cério e neodímio. Os centros ácidos existentes na zeólita Y contendo gadolínio foram os menos fortes, predominando desta forma, a reação de isomerização da olefina. A conversão ao longo da reação foi relativamente baixa, aumentando de 4,5 para 5,3 %; entretanto, a seletividade para formação de LAB 2-fenil-dodecano praticamente não alterou ao longo do tempo, permanecendo em torno de 65%. A seletividade ao redor de 65 % foi característica das zeólitas contendo os íons Nd^{3+} e Gd^{3+} .

O cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Gd,Ca/NaY é apresentado na figura 4.49.

A composição dos produtos, bem como a conversão, a seletividade para formação do LAB 2-fenil-dodecano nos produtos alquilados, e a taxa média de reação da amostra, expressa em ($\text{mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$), são dados na Tabela IV.16

Os gráficos relativos à composição dos produtos, seletividade e taxa média de reação da zeólita Gd,Ca/NaY, são mostrados nas figuras 4.50, 4.51 e 4.52, respectivamente.

- Picos Cromatográficos:
- 1) 1-dodeceno
 - 2) 3-dodeceno
 - 3) 5-dodeceno
 - 4) LAB 6- e 5-fenil-dodecano
 - 5) LAB 4-fenil-dodecano
 - 6) LAB 3-fenil-dodecano
 - 7) LAB 2-fenil-dodecano

FIGURA 4.49 - Cromatograma típico dos produtos da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita Gd,Ca/NaY. ($T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 120 \text{ min.}$).

TABELA IV.16 -Dados relativos a atividade catalítica da zeólita Gd,Ca/NaY na reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno (T = 80°C).

EXPERIMENTO	1	2	3	4	5
TEMPO DE REAÇÃO (min.)	15	30	60	90	120
COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS (mmol)					
- DODECENOS					
1-dodeceno	10,17	9,71	9,18	8,81	8,69
Isômeros de dodeceno	0,81	1,35	1,66	2,07	2,20
- ALQUIL BENZENOS LINEARES					
6-, 5-fenil-dodecano	0,05	0,03	0,05	0,03	0,03
4-fenil-dodecano	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07
3-fenil-dodecano	0,09	0,08	0,14	0,13	0,12
2-fenil-dodecano	0,33	0,29	0,43	0,39	0,40
CONVERSÃO (%)	4,5	3,8	5,7	5,4	5,3
SELETIVIDADE (%) A 2-FENIL-DODECANO NOS ALQUILADOS	63,5	65,9	65,2	62,9	65,6
TAXA MÉDIA DE REAÇÃO (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	7,1	3,0	2,3	1,4	1,0

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = \frac{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}}{N_{\text{Dodecenos}(i)}} \times 100$$

$$\text{SELETIVIDADE (\%)} = \frac{N_{(2\text{-fenil-dodecano})}}{N_{\text{Dodecenos}(i)} - N_{\text{Dodecenos}(f)}} \times 100$$

FIGURA 4.50 - Composição de 1-dodeceno e 2-fenil-dodecano ao longo do tempo de reação, sobre a zeólita Gd,Ca/NaY.

FIGURA 4.51 - Conversão e seletividade da alquilação de benzeno com 1-dodeceno, sobre a zeólita Gd,Ca/NaY.

FIGURA 4.52 - Atividade catalítica da zeólita Gd,Ca/NaY para formação de monoalquilados.

4.8.6 -Comparação entre as Atividades Catalíticas das Zeólitas

RE,Ca/NaY

Os resultados dos testes catalíticos da zeólita Y modificada por terras raras evidenciaram que os íons trivalentes de La, Ce, Nd e Gd podem funcionar como geradores de centros ácidos fortes, para formação de íons carbênio [103,104], em sistemas catalíticos específicos.

De acordo com os valores constantes nas Tabelas IV.13, IV.14, IV.15 e IV.16, observou-se que a zeólita La,Ca/NaY foi a mais ativa para formação de alquilbenzeno linear. Para todas as amostras, a conversão aumentou com o tempo de reação, e o principal produto obtido foi o LAB 2-fenil-dodecano. As comparações entre as conversões, seletividades e atividades das zeólitas RE,Ca/NaY, são mostradas nas figuras 4.53, 4.54 e 4.55.

Na alquilação de benzeno com olefinas contendo mais de três átomos de carbono, o monoalquilado consiste de uma mistura de isômeros [105]. Estruturalmente, estes isômeros consistem de cadeias parafínicas lineares (não ramificadas) com o aril ligado em vários átomos de carbono secundário ao longo da cadeia. Para o benzeno, a uma dada temperatura, a conversão geralmente aumenta de acordo com, a estabilidade do íon carbênio intermediário. Não foram observados os fenômenos de transalquilação, polimerização e craqueamento. A isomerização da olefina ocorre como uma reação competitiva (ou paralela). Os dados obtidos sugerem que, no ambiente intrazeolítico, ocorre a formação seletiva de eletrófilos, que vão atacar o núcleo aromático. Na formação do íon

carbênio, deve-se também enfatizar o papel do campo eletrostático, gerado pelos íons de terras raras, na catálise ácida.

Na reação modelo investigada neste trabalho, existe uma combinação de diversas forças que surgem em decorrência da estrutura cristalina da zeólita [106-110], que adsorve seletivamente as moléculas orgânicas, e diminui a mobilidade das espécies adsorvidas fortemente, em baixas temperaturas.

FIGURA 4.53 - Conversão em função do tempo, da alquilação de benzeno com dodeceno sobre zeólitas RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.54 - Seletividade em função do tempo da alquilação de benzeno com dodeceno sobre zeólitas RE,Ca/NaY.

FIGURA 4.55 - Atividade catalítica das zeólitas RE,Ca/NaY na alquilação de benzeno com dodeceno.

A presença de terras raras aumenta a estabilidade e atividade catalítica da zeólita Y. O tratamento térmico resulta na formação de sítios ácidos, devido à hidrólise de íons de terras raras parcialmente hidratados [111]. Os sítios ativos para alquilação em zeólitas RE,Ca/NaY surgem através de uma transferência reversível de um próton de uma molécula de água solvatando o cátion de terra rara, acarretando um aumento do campo eletrostático nas cavidades da zeólita. O balanceamento geral das cargas no retículo é esquematizado abaixo:

A origem da atividade carboniogênica das zeólitas contendo terras raras está relacionada aos prótons dos grupos hidroxilas nas cavidades, com o arranjo das superfícies atômicas e geometria das cavidades [112,113]. Existem várias possibilidades dos grupos hidroxilas se posicionarem na zeólita, dependendo da distribuição da força dos sítios catiônicos e do potencial iônico de cada íon de terra rara. Apenas uma determinada concentração de

sítios fortemente ácidos (Brönsted) catalisam a reação de alquilação.

A acidez total elevada em zeólitas RE,Ca/NaY (na ordem de 10^{21} sítios ácidos / grama) é responsável pela atividade catalítica para alquilação de benzeno com olefinas. O efeito da acidez nas reações de transferência de hidrogênio pode ser considerado pelo mecanismo de reação, que envolve a protonação de uma molécula de olefina (1-dodeceno) em um sítio ácido de Brönsted para formação de carbocátion; e transferência de um íon hidreto de uma molécula doadora (benzeno) para a olefina protonada [114]. Os sítios ácidos de Lewis desempenham uma função importante nas reações de transferência de hidrogênio. Os ácidos de Lewis podem adsorver seletivamente as moléculas, polarizando-as e tornando mais reativas. Aparentemente, a presença de terras raras em zeólita Y favorece as reações de transferência de hidrogênio, conferindo uma certa atividade e seletividade. Este fato tem sido reportado para zeólitas RE-Y ultraestáveis [83,115,116].

Foi observado que a conversão percentual da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno sobre a zeólita RE,Ca/NaY aumenta na seguinte ordem:

A seletividade observada para formação de 2-fenil-dodecano foi:

Os resultados obtidos indicam que a conversão percentual é uma função das propriedades eletrostáticas das terras raras,

como contração lantanídica, razão carga/raio e eletronegatividade; em contrapartida, a seletividade para formação de 2-fenil-dodecano nos produtos alquilados não depende da contração lantanídica, e sim do preenchimento parcial dos orbitais f, ou seja, da presença de elétrons nos orbitais $4f^n$, com "n" maior ou igual a 1, como no caso do Ce ($4f^1$), Nd ($4f^3$) e Gd ($4f^7$). Desta forma, a não existência de elétrons 4f no La ($4f^0$) faz com que a zeólita contendo este elemento seja a menos seletiva. Ward [80] reportou que a atividade para formação de centros de Brönsted depende dos potenciais iônicos associados aos cátion-hidroxilas. Tung [117] afirmou a hipótese da ação polarizante direta do campo iônico, e também introduziu o conceito de "polarização dependente do tempo" relacionado à mobilidade dos cátions. Esta propriedade também é influenciada pela força ácido-base das moléculas reatantes.

Quanto às correlações entre as propriedades ácidas das amostras com a atividade catalítica, foi observado que quanto maior a força ácida relativa total dos centros ácidos (médios e fortes), maior o percentual de conversão. Esta observação foi feita no tempo de 90 minutos de reação. De acordo com o exposto sobre os elétrons 4f, foi observado que, a seletividade da reação para formação de LAB 2-fenil-dodecano nos alquilados aumenta com a força ácida relativa das zeólitas contendo os elementos Ce ($4f^1$), Nd ($4f^3$) e Gd ($4f^7$). Assim, com exceção do La ($4f^0$), a força ácida relativa e a seletividade das amostras aumentam na ordem: Ce > Nd > Gd. A posição do La mostra a complexidade da química das terras raras.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 - CONCLUSÕES

Os elementos de terras raras leves, La, Ce, Nd, Eu e Gd, podem ser introduzidos na estrutura da zeólita Y por trocas iônicas sucessivas, usando o método de refluxo. Em uma etapa inicial, uma parte dos íons sódio são trocados inicialmente pelos íons cálcio. As etapas seguintes de refluxo com soluções de sais de terras raras facilitam a remoção dos íons sódio não trocados na primeira etapa, e de cálcio, ocorrendo trocas do tipo: $(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}) = \text{RE}^{3+}$. Assim, foi concluído que os íons Na^+ e Ca^{2+} são removidos pelas etapas sucessivas de refluxo, até atingir um equilíbrio.

Devida à existência de íons de sódio em locais de difícil acesso, e de íons cálcio compensadores de carga, a zeólita final pode ser formulada como RE,Ca/NaY . A calcinação sob atmosfera controlada das zeólitas modificadas por terras raras, resultou na remoção de água de hidratação, e migração dos íons hidratados de terras raras para as cavidades sodalita. Esses íons formam complexos de hidroxilas catiônicas polinucleares. Em função do tratamento térmico, foi proposto que as espécies $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ são convertidas em RE.OH^{2+} e H^+ , resultando na formação de sítios ácidos fortes, e consequente mudança na atividade catalítica e seletividade da zeólita.

As prováveis reações envolvendo os íons de terras raras na zeólita, em função do tratamento térmico são: remoção de água de hidratação superficial; desidratação catiônica; hidrólise ácida; e migração iônica com fixação do íon de terra rara na cavidade sodalita. Estas prováveis reações podem ser formuladas como:

Através de espectroscopia eletrônica de emissão do íon európio na zeólita Eu,Ca/NaY, foi concluído que o cátion hidroxila de terra rara fica preferencialmente ancorado na cavidade sodalita (ou cavidade β) da zeólita Y numa simetria D_{3d} distorcida para C_{3v} . A fixação do íon de terra rara na estrutura zeolítica é seguida da reação do próton H^+ com um átomo de oxigênio do retículo cristalino da zeólita. É provável que no caso do cério, a migração iônica e fixação na cavidade β seja acompanhada de uma oxidação, de acordo com a seguinte reação:

As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X, evidenciaram qualitativamente que as amostras permaneceram cristalinas após troca iônica e

tratamento térmico. Através de adsorção das amostras com n-butilamina até saturação completa, seguida de dessorção em uma termobalança, foi possível através de TG, determinar o número de centros ácidos total por massa de catalisador nas amostras; enquanto que através das curvas DSC, usando o modelo cinético de Borchardt e Daniels, foi determinado a distribuição dos sítios ácidos com suas respectivas forças relativas. A existência de centros ácidos com força suficiente para promover alquilação de Friedel-Crafts sugere o efeito polarizante dos íons de terras raras na zeólita Y. A natureza dos centros ácidos de Brönsted e Lewis nas zeólitas Ce,Ca/NaY foi determinada por FT-IR. O tratamento térmico, seguido por adsorção e dessorção de piridina revelou a presença de sítios ácidos de Brönsted e Lewis. As bandas de absorção foram observadas nas regiões de 1549 cm^{-1} (piridina interagida com centros ácidos de Brönsted) e de 1443 cm^{-1} (piridina coordenada com centros ácidos de Lewis). Foi encontrado que a razão de densidade ótica entre os centros ácidos de Brönsted e de Lewis foi de aproximadamente 1,4. Este valor obtido mostra que, nos materiais preparados, a acidez é heterogênea, e que a concentração dos sítios ativos protônicos é maior que aprotônicos, evidenciando que as zeólitas na forma RE,Ca/NaY podem ser usadas como catalisadores em reações que necessitem de centros ácidos fortes para se processarem.

As zeólitas RE,Ca/NaY ativadas catalisam a reação modelo de alquilação de aromáticos (benzeno) com olefinas lineares (1-dodeceno), na fase líquida a temperaturas relativamente baixas (80°C). A percentagem de conversão dos reagentes diminui com a

contração lantanídica, na ordem $\text{La} > \text{Ce} > \text{Nd} > \text{Gd}$. O produto mais importante formado é o 2-fenil-dodecano. Também foram comprovados por GC/MS, a formação de isômeros lineares de 1-dodeceno, e em menores quantidades os monoalquilados 3-, 4-, 5- e 6-fenil-dodecano. As atividades catalíticas das zeólitas para formar alquilbenzenos lineares monoalquilados, são explicados pelo aparecimento de hidroxilas catiônicas de terras raras fixadas nas cavidades sodalita das zeólitas, após troca iônica e tratamento térmico específico, resultando na geração de sítios ácidos de Brönsted e Lewis.

Nas zeólitas RE,Ca/NaY, a função dos cátions RE^{3+} , com seus campos eletrostáticos fortes, é a de gerar centros ácidos protônicos, que são os responsáveis pela estabilidade e atividade carboniogênica na reação modelo estudada. Nos catalisadores, existe uma combinação de diversas forças, que surgem em decorrência da estrutura cristalina da zeólita Y, resultando em adsorção forte dos reagentes, e consequente diminuição da mobilidade das espécies envolvidas na temperatura de reação. Não foram observadas reações competitivas de transalquilação e polimerização. A reação de Friedel-Crafts serve como modelo para visualização do processo de alquilação catalisada por ácidos fortes.

5.2 - PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5.2.1 - Síntese de novos catalisadores contendo terras raras:

Síntese de Silicoaluminofosfatos (SAPO-n) e modificação com elementos de terras raras;

Estudo da influência de elementos de terras raras nas propriedades catalíticas de outros suportes (alumina, ácido nióbico, zeólita ZSM-5).

5.2.2 - Microssimetria do íon Európio:

Investigação da microssimetria do íon Európio dopando as amostras sintetizadas de acordo com o item 7.1, por espectroscopia eletrônica de emissão.

5.2.3 - Reações químicas modelo:

Desidratação de álcoois (t-butanol, 2-butanol, isopropanol, ciclohexanol); Isomerização de hidrocarbonetos aromáticos (orto-, meta- e para-xileno); Alquilação e desproporcionamento de aromáticos (tolueno com metanol, transformação de tolueno em xilenos e benzeno).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRONSTEDT, F. A., *Akad. Handl. Stokholm*, 17, 120 (1756).
- [2] WIEGEL, O. e STEINHOLF, E., *Z. Crystallografic*, 61, 125 (1925).
- [3] McBAIN, J. W., *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons, London, 1932.
- [4] UNION CARBIDE CORPORATION, *Linde Molecular Sieve Bull.*, F-1617, 15(4), 1962.
- [5] FRILETTE, V. J., WEISZ, P. B. e GOLDEN, R. L., *J. Catalysis*, 1, 301 (1962).
- [6] WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W. e MOWER, E. B., *J. Catalysis*, 1, 307 (1962).
- [7] PLANK, C. J. e ROSINSKI, E. J., *U. S. Patent*, 3,140,249 (1964).
- [8] BRECK, D. W., *U. S. Patent*, 3,130,007 (1964).
- [9] SMITH, J. H., *Zeolites*, 4, 309 (1984).

- [10] RABO, J. A., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Amer. Chem. Soc., Monograph 171, 1976, p. 10.
- [11] BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieve - Structure, Chemistry and Use*, Wiley Interscience, New York, 1974, p. 5.
- [12] KLINOWSKI, J. ., THOMAS, J. M., FYFE, C. A. e GOBBI, G. C., *Nature*, 296, 533 (1982).
- [13] BROUSSARD, L. e SHOEMAKER, D. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1041 (1960).
- [14] FITCH, A. N., JOBIC, J. e RENOUPREZ, A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 284 (1985).
- [15] BARRER, R. M., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1112 (1957).
- [16] SANDERS, M. J. e CATLOW, C. R. A., *Proc. 6th Inter. Zeolite Conference*, D. Olsen e A. Biseo, Editores, Butterworths, London, 1983, p. 131.
- [17] CSICSERY, S. M., *Zeolites*, 4, 202 (1984).
- [18] NAMBA, S., IWASW, O., TAKAHASHI, N., YASHIMA, T. e HARA, N., *J. Catalysis*, 55, 445 (1979).

- [19] WEISZ, P. B. e PRATER, C. D., *Adv. Catal.*, 6, 143 (1954).
- [20] BRECK, D. W., *J. Chem. Education*, 41, 678 (1964).
- [21] BARTHOMEUF, D., *J. Phys. Chem.*, 83, 249 (1979).
- [22] WARD, J. W., *J. Catalysis*, 11, 259 (1968).
- [23] WARD, J. W., *J. Catalysis*, 11, 271 (1968).
- [24] KLADNIG, W., *J. Phys. Chem.*, 80, 262 (1976).
- [25] WARD, J. W., *J. Phys. Chem.*, 72, 4211 (1968).
- [26] WARD, J. W., *J. Catalysis*, 13, 321 (1969).
- [27] RABO, J. A., PICKERT, P. E. e BOYLE, J. E., *U. S. Patent.*,
3,130,006 (1964).
- [28] STAMIREN, D. N. e TURKEVICH, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86,
749 (1964).
- [29] UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G. e HALL, W. K., *J. Phys. Chem.*, 69, 2117 (1965).
- [30] TURKEVICH, J. e ONO, Y., *Adv. Catal.*, 20, 135 (1969).

- [31] HOCEVAR, S. e DRZAJ, B., *J. Catalysis*, 73, 207 (1982).
- [32] TAARIT, Y. B., BANDIERA, J., MATHIEV, M. V. e NACCACHE, C.,
J. Chim. Phys., 67, 37 (1970).
- [33] TAARIT, Y. B., MATHIEV, M. V. e NACCACHE, C., *Adv. Chem.*
Ser., 102, 362 (1971).
- [34] CHEETHAM, A. K., EDDY, M. M. e THOMAS, J. M., *J. Chem. Soc.*
Chem. Comm., 1337 (1984).
- [35] MOSCOU, L. e BONÉ, R., *J. Catalysis*, 30, 417 (1973).
- [36] HOROCKS, W. W., e ALBIN, M., *Prog. Inorg. Chem.*, 31, 1 (1984)
- [37] FORSBERG, J. H., *Coord. Chem. Rev.*, 10, 195 (1973).
- [38] CHEETHAM, A. K., DAVID, W. I. F., EDDY, M. M., JAKEMAN, R. J.
B., JOHNSON, M. W. e TOARDI, C. C., *Nature*, 320, 46 (1986)
- [39] THOMAS, J. M. e KLINOWSKI, J., *Adv. Catal.*, 33, 199 (1985).
- [40] THOMAS, J. M., MILLWARD, G. R., RAMDAS, S. e AUDIER, M.,
Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 218, 1983, p. 182.
- [41] WRIGHT, P. A., THOMAS, J. M., CHEETHAM, A. K. e NOWAK, A. K.,
Nature, 318, 611 (1985).

- [42] FITCH, A. N., JOBIC, J. e RENOUPREZ, A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 284 (1985).
- [43] BARTLETT, J. R., COONEY, R. P. e KYDD, R. A., *J. Catalysis*, 114, 58 (1988).
- [44] TANGUAY, J. F. e SUIB, S. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29(1), 1 (1987).
- [45] ROTH, S. A., ITON, L. E., FLEISCH, T. H., MEYERS, B. L., MARSHALL, C. L. e DELGASS, W. N., *J. Catalysis*, 108, 214 (1987).
- [46] ANDERSON, M. W., OCELLI, M. I. e SUIB, S. I., *J. Catalysis*, 118, 31 (1989).
- [47] BARTHOMEUF, D., em: *Catalysis by Zeolites*, B. Imelik, Editor, Elsevier Publisher Co., Amsterdam, 1980, p. 55.
- [48] ASHTON, A. G., BATMANIAN, S., CLARK, D. D. M., DWYER, J. e FITCH, F. J., em: *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik, Editor, Elsevier Publisher Co., Amsterdam, 1985, p. 101.
- [49] JACOBS, P. A., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier Publisher Co., Amsterdam, 1977, p. 168.

- [50] RABO, J. A., em: *Intern. Congr. Catal.*, Paris, 1961, p. 2055.
- [51] GOULD, E. S., *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*,
Winston Inc., New York, 1959, p. 790.
- [52] GORIN, M. N., KUHN, C. S. e MILES, C. B., *Ind. Eng. Chem.*,
38, 795 (1946).
- [53] IPATIEFF, V. N. e SCHMERLING, L., *Adv. Catal.*, 1, 27 (1948).
- [54] SIMONS, J. H., *Adv. Catal.*, 2, 197 (1950).
- [55] JONES, E. K., *Adv. Catal.*, 10, 165 (1958).
- [56] VENUTO, P. B. e LANDIS, P. S., *Adv. Catal.*, 18, 259 (1981).
- [57] THOMAS, C. L., *Catalytic Process and Proven Catalysts*,
Academic Press, New York, 1970, p. 89.
- [58] DOSHI, B. e ALBRIGHT, L. F., *Ind. Eng. Chem.*, 15, 53 (1976).
- [59] REES, L. V. C. e WILLIAMS, C. J., *Trans. Faraday Soc.*, 61,
1481 (1965).
- [60] SMITH, J. V. e BENNET, J. M., *Nature*, 219, 1040 (1968).
- [61] HIRSCHIER, A. E., *J. Catalysis*, 2, 428 (1963).

- [62] CHRISTNER, L. G., LIENGME, B. U. e HALL, W. K., *Trans. Faraday Trans.*, 64, 1679 (1968).
- [63] EBERLY, P. E., *J. Phys. Chem.*, 72, 4211 (1968).
- [64] FLANIGEN, E. M. e SAND, L. B., *Molecular Sieve Zeolites*, Amer. Chem. Soc., New York, 1971, p. 201.
- [65] BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieve - Structure, Chemistry and Use*, Wiley Interscience, 1974, p. 369.
- [66] BORCHARDT, H. e DANIELS, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 41 (1956).
- [67] DATKA, J. e TUZNIK, E., *J. Catalysis*, 102, 43 (1986).
- [68] KIJENSKI, J. e BAIKER, A., *Catalysis Today*, 5, 14 (1989).
- [69] KARGE, H. G. e DONDUR, V., *J. Phys. Chem.*, 94, 765 (1990).
- [70] ROSSEINSKY, D. R., *Chem. Rev.*, 65, 467 (1965).
- [71] GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1990, p. 1430.
- [72] SHERRY, H. S., *J. Phys. Chem.*, 70, 1158 (1966).

- [73] BARRER, R. M., DAVIES, J. A. e REES, L. V. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 3333 (1968).
- [74] SZYMANSKI, H. A., STAMIREN, D. N. e LYNCH, G. R., *J. Opt. Soc. Amer.*, 50, 1323 (1960).
- [75] SCHERZER, J., BASS, J. L., *J. Catalysis*, 28, 101 (1973).
- [76] JACOBS, P. A. e UYTTERHOEVEN, J. B., *J. Catalysis*, 22, 193 (1971).
- [77] WARD, J. W., *J. Catalysis*, 18, 348 (1970).
- [78] EBERLY, P. E., Jr., *J. Phys. Chem.*, 72, 1042 (1968).
- [79] OLSON, D. H., *J. Phys. Chem.*, 72, 4366 (1968).
- [80] WARD, J. W., *J. Catalysis*, 10, 34 (1968).
- [81] UYTTERHOEVEN, J. B., SCHOONHEYDT, R., LIENGME, B. V. e HALL, W. K., *J. Catalysis*, 13, 425 (1969).
- [82] EBERLY, P. E., Jr. e KIMBERLIN, C. N., *Adv. Chem. Ser.*, 102, 374 (1971).
- [83] RABO, J. A., ANGELL, C. L. e SCHOMAKER, V., *4th Intern. Cong. Catal.*, Moscou, 1968, p. 1977.

- [84] ANGEL, C. L. e SCHAFFER, P. C., *J. Phys. Chem.*, 69, 3463 (1965).
- [85] BLASSE, G., BRILL, A. e NIEUWPOORT, W. C., *Proc. Inter. Conf. Lumin.*, 1, 1966, p. 1649.
- [86] BLASSE, G., BRILL, A. e NIEUWPOORT, W. C., *J. Phys. Chem. Sol.*, 27, 1587 (1966).
- [87] SKEELS, G. W. e FLANK, W. H., *Intrazeolite Chemistry*, Amer. Chem. Soc., 1983, p. 369.
- [88] TANABE, K., *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 2, (J. R. Anderson e M. Boudart, Editores), Spring Verlag, Berlim, 1981, p. 231.
- [89] BABU, G. P., HEGDE, S. G., KULKARNI, S. B. e RATNASAMI, P., *J. Catalysis*, 81, 471 (1983).
- [90] CHAO, K., CHOIU, B., CHO, C. e JENG, S., *Zeolites*, 4, 2 (1984).
- [91] PROST, J. G. e van HOOFF, J. ,. C., *Zeolites*, 4, 2 (1984).
- [92] JACOBS, P. A. e UYTTERHOEVEN, J. B., *J. Catalysis*, 26, 175 (1972).

- [93] PARKER, L. M., BIBBY, D. M. e PATTERSON, J. E., *Zeolites*, 4, 168 (1984).
- [94] TAKAHASHI, M., IWASAWA, Y. e OGASAWARA, S., *J. Catalysis*, 45, 15 (1976).
- [95] MOCHIDA, I., YASUTAKE, A., FUJITSU, H. e TAKESHITA, K., *J. Catalysis*, 82, 313 (1983).
- [96] GHOSH, A. K. e CURTHOYS, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans, I*, 80, 99 (1984).
- [97] PARKER, L. M., BIBBY, D. M. e MEINHOLD, R. H., *Zeolites*, 5, 384 (1985).
- [98] WALDER, R. e FRANKLIN, J. L., *Inter. J. Mass Spec. Ion. Phys.*, 36, 85 (1980).
- [99] DYER, J. R., *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos*, Edgard Blucher, São Paulo, 1977, p.35.
- [100] RAO, C. N. R. e FERRARO, J. R., *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, New York, 1970, p. 132
- [101] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 135.

- [102] MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 2^a ed., McGraw Hill Kogakusha, Tokyo, 1977, p. 466.
- [103] MOSCOU, L. e LAKERMAN, M., *J. Catalysis*, 16, 173 (1970).
- [104] FORLANI, O., *Basic and Applied Aspect of Rare Earths*, Italia, 1989, p. 111.
- [105] VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S. e WISE, J. J., *J. Catalysis*, 5, 81 (1966).
- [106] PICKERT, P. E., RABO, J. A., DEMPSEY, E. e SHOMAKER, V., *Proc. Inter. Congr. Catal.*, Vol. 1, Wiley, Amsterdam, 1964, p. 714.
- [107] BARRER, R. M. e BRATT, G. C., *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 130 (1959).
- [108] BARRER, R. M., BULTITUDE, F. W. e SUTHERLAND, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1111 (1957).
- [109] BARRER, R. M. e BRATT, G. C., *Phys. Chem. Solids*, 12, 146 (1959).
- [110] HABGOOD, H. W., *Can. J. Chem.*, 36, 1384 (1958).

- [111] BOLTON, A. P., *J. Catalysis*, 22, 9 (1971)
- [112] BARTHOMEUF, D., COUDORIER, G. e VEDRINE, J. C., *Mater. Chem. Phys.*, 18, 553 (1988).
- [113] DEROUANE, E. G., *J. Catalysis*, 100, 541 (1986).
- [114] SCHERZER, J., *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 31(3), 215 (1989).
- [115] OLSON, D. H., KOKOTAILO, G. T. e CHARNEL, J. F., *J. Coll. Interf. Sci.*, 28, 305 (1968).
- [116] SCHERZER, J., BASS, J. L. e HUNTER, F. D., *J. Phys. Chem.*, 79, 1194 (1975).
- [117] TUNG, S. E. e MCININCH, E., *J. Catalysis*, 10, 166 (1968).

CURRICULUM VITAE

NOME: Antonio Souza de Araújo

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: Natal, RN, 21 de abril de 1963

EDUCAÇÃO:

- Bacharelado em Química (1983 a 1986): Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Natal/RN)
- Mestrado em Química Inorgânica (1986.2 a 1988): Universidade Federal da Paraíba (João Pessoa/PB)

OCUPAÇÃO:

- Pesquisador do Grupo de Catálise do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Polo Petroquímico de Camaçari (CEPED), no período de 1988 a 1989.
- Bolsista, CNPq (1989 a 1992).
- Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, a partir de 1990.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- 1 - V. J. FERNANDES Jr., A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Desidratação e desidrogenação do 2-propanol sobre Al_2O_3 , NiO e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. II Encontro de Química do Nordeste, João Pessoa (PB), 1985.
- 2 - S. S. JEWUR, V. J. FERNANDES Jr. e A. S. ARAUJO, Transformação catalítica do etanol sobre montmorillonita, 37^a Reunião anual da SBPC, Belo Horizonte (MG), 1985.
- 3 - V. J. FERNANDES Jr., J. F. MORAIS, A. S. ARAUJO, H. A. PACHECO e S. S. JEWUR, Síntese, caracterização e testes catalíticos de zeólitas A, X e Y, III Seminário Brasileiro de Catálise, Anais do I.B.P., Salvador (BA), 1985.
- 4 - O. A. OLIVEIRA, V. J. FERNANDES Jr., A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Estudo da acidez superficial de óxidos binários de níquel e alumínio, 38^a. Reunião Anual da SBPC, Curitiba (PR), 1986.
- 5 - S. S. JEWUR e A. S. ARAUJO, Caracterização de zeólitas naturais do Estado do Rio Grande do Norte, 39^a Reunião Anual da SBPC, Brasília (DF), 1987.
- 6 - A. S. ARAUJO, V. M. F. BEZERRA e S. S. JEWUR, Estudo da estereoquímica de desidratação de butanóis sobre Al_2O_3 , ThO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, 39^a Reunião Anual da SBPC, Brasília (DF), 1987.
- 7 - A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Desidratação catalítica do etanol sobre chabazita e estilbita, III Encontro de Química do Nordeste, Salvador (BA), 1987.

- 8 - S. S. JEWUR, A. S. ARAUJO e J. M. CARVALHO, Estudo de propriedades ácidas da zeólita HZSM-5 por microcalorimetria e espectroscopia de infravermelho, III Encontro de Química do Nordeste, Salvador (BA), 1987.
- 9 - A. S. ARAUJO, S. S. JEWUR, J. M. CARVALHO e G. G. MEDEIROS, Isomerização de o-xileno e m-xileno sobre HZSM-5, III Encontro de Química do Nordeste, Salvador (BA), 1987.
- 10 - A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Estudo comparativo da conversão do etanol sobre catalisadores de alumina e montmorillonita, IV Encontro Paraibano de Química, Campina Grande (PB), 1987.
- 11 - A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Acompanhamento de reações catalíticas de isomerização de xilenos por cromatografia gasosa em linha, IV Encontro Paraibano de Química, Campina Grande (PB), 1987.
- 12 - G. G. MEDEIROS, A. S. ARAUJO, J. M. CARVALHO e S. S. JEWUR, Estudo de parâmetros cinéticos em reações de obtenção de xilenos, 40^a Reunião Anual da SBPC, São Paulo (SP), 1988.
- 13 - A. S. ARAUJO, G. G. MEDEIROS e S. S. JEWUR, Desproporcionamento do tolueno sobre a zeólita HZSM-5, 40^a Reunião Anual da SBPC, São Paulo (SP), 1988.
- 14 - A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Isomerização de m-xileno sobre a zeólita NbZSM-5, IV Congresso Brasileiro de Petroquímica, Anais do I.B.P., Rio de Janeiro (RJ), 1988.
- 15 - A. S. ARAUJO, D. M. A. MELO, M. A. FREITAS e M. M. BASTOS, Preparação e testes catalíticos de Gd_2O_3 suportados em diatomita, 41^a Reunião Anual da SBPC, Fortaleza (CE), 1989.

- 16 - A. S. ARAUJO, P. R. N. SILVA e F. E. SILVA, Desidrogenação do metilciclohexano sobre catalisadores da zeólita Pt,Sn,Na-Y, 5° Seminário Brasileiro de Catálise, Anais do I.B.P., Guarujá (SP), 1989.
- 17 - A. HARTMANN e A. S. ARAUJO, Síntese e Caracterização de fases do catalisador de $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$, 5° Seminário Brasileiro de Catálise, Anais do I.B.P., Guarujá (SP), 1989.
- 18 - G. G. MEDEIROS, J. M. CARVALHO, A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Estudo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de reações em sistemas envolvendo a obtenção de xilenos, 5° Seminário Brasileiro de Catálise, Anais do I.B.P., Guarujá (SP), 1989.
- 19 - A. S. ARAUJO, H. M. CARVALHO, D. M. A. MELO e J. D. G. FERNANDES, Estudo da acidez da zeólita tipo Y modificada com neodímio (III), XXIX Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, 1989.
- 20 - V. J. FERNANDES Jr. e A. S. ARAUJO, Estudo da decomposição térmica de $\text{Ca}(\text{OH}_2)^{2+}$ na zeólita Y, II Encontro de Termoanálise, São Paulo (SP), 1989.
- 21 - A. S. ARAUJO e V. J. FERNANDES Jr., Avaliação por DSC-TGA da distribuição da acidez superficial da zeólita Ca,H-Y, IV Encontro de Química do Nordeste, Aracaju (SE), 1989.
- 22 - E. A. SALES e A. S. ARAUJO, Determinação da acidez total de catalisadores sólidos por adsorção de n-butilamina, IV Encontro de Química do Nordeste, Aracaju (SE), 1989.
- 23 - A. S. ARAUJO e A. HARTMANN, Determinação dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis da zeólita H-Y por FTIR, IV Encontro de Química do Nordeste, Aracaju (SE), 1989.

- 24 - L. B. ZINNER, A. S. ARAUJO, I. GIOLITO e J. R. MATOS, Utilização de terras raras como moderadores de acidez na zeólita Y, XXX Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro (RJ), 1990.
- 25 - L. B. ZINNER e A. S. ARAUJO, Investigação por espectroscopia na região do infravermelho da formação de hidroxilas catiônicas de terras raras ancoradas na zeólita Y, XXX Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro (RJ), 1990.
- 26 - I. GIOLITO, V. J. FERNANDES Jr., A. S. ARAUJO e R. M. ABE, Avaliação da força ácida relativa da zeólita H-Y, por TG-DSC, XXX Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro (RJ), 1990.
- 27 - V. J. FERNANDES Jr., A. S. ARAUJO e S. S. JEWUR, Avaliação microcalorimétrica da acidez superficial dos catalisadores RE-Y, HZSM-5 e γ -Al₂O₃, IX Encontro Regional de Química, São Carlos (SP), 1990.
- 28 - L. B. ZINNER e A. S. ARAUJO, Determination of catalytic active sites in Ce³⁺, Ca²⁺/ supported Y zeolite by FT-IR, Nineteenth Rare Earth Research Conference, Lexington, KY, U.S.A., 1991.
- 29 - L. B. ZINNER, I. GIOLITO, A. S. ARAUJO e V. J. FERNANDES Jr., Estudo termoanalítico da força ácida relativa da zeólita La,Ca/NaY, VI Congresso Brasileiro de Química Analítica, Araraquara (SP), 1991.